

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

CENTRO POLITÉCNICO SUPERIOR



“Estudio del aprovechamiento de glicerina procedente de la producción de biodiesel para la obtención de acetatos de glicerina”

realizado por

ANABEL SERRANO OLIVÁN

Titulación: Ingeniería Química

Proyecto Fin de Carrera realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente



Dirigido por:
Manuel García Rodríguez

Ponente:
Alberto Gonzalo Callejo

Junio 2011

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fin de carrera supone el final de una etapa en mi vida, y el comienzo de otra aún por descubrir. Es momento de mirar hacia atrás, recordar los buenos momentos y dar las gracias a todas las personas que me han ayudado a llegar hasta aquí.

Mi primer agradecimiento es para mi ponente, Alberto. Todo parte de la oportunidad, así que muchas gracias por ofrecerme trabajar en el proyecto, por tus buenos consejos y ayuda en momentos críticos. De la misma manera agradecer a mi tutor, Manolo, la libertad que me ha brindado en la planificación y desarrollo del proyecto y también por lograr que los 1.706 Km que nos separaban no fuesen ningún problema. *Vielen dank*.

A todos mis compañer@s del laboratorio, por ayudarme siempre que lo he necesitado y por los buenos momentos vividos tanto dentro como fuera de la universidad.

A los compañer@s de la carrera, con los que tras compartir muchos apuntes pero todavía más momentos de diversión se han convertido en amigos. Todos juntos hemos conseguido hacer frente a la carrera.

A mis padres por confiar siempre en mí, por apoyarme en todo lo que me propongo y por hacer de mí la persona que soy hoy. También querría tener un recuerdo especial para una persona que se sentiría muy orgullosa. Gracias, abuela, por ser fuente de inspiración.

A Armando por su generosidad, por acompañarme en cada paso, hacerme siempre sonreír y como no, por las escapadas de sol y playa.

Y por último, a mis amigas de siempre, de toda la vida, de secretos y de risas, sinceras y siempre dispuestas a animarme y escucharme.

Gracias a todos.

MEMORIA

ÍNDICE

1. Introducción y objetivos	6
2. Antecedentes	7
2.1 Antecedentes histórico	7
2.2 Biodiesel	7
2.2.1 Propiedades del biodiesel	7
2.3 Panorama internacional	8
2.4 Marco productivo	8
2.4.1 Producción de biodiesel en Europa	8
2.4.2 Producción de biodiesel en España	10
2.5 Perspectivas para el mercado del biodiesel	11
2.5.1 Mercado europeo	11
2.5.2 Mercado español	11
2.6 Proceso de producción de biodiesel	12
2.7 Valorización de la glicerina	13
2.7.1 Saturación del mercado de la glicerina	13
2.7.2 Búsqueda de nuevas aplicaciones para la glicerina	14
2.7.3 Reacción de transesterificación de glicerina	16
3. Método Experimental	17
3.1 Descripción de las instalaciones experimentales	17
3.2 Materias primas	19
3.3 Reactivos	19
3.4 Descripción del procedimiento experimental	20
3.4.1 Preparación de la materia prima. Reacción de transesterificación del aceite vegetal	20
3.4.2 Determinación de la cantidad de KOH presente en la glicerina	21
3.4.3 Estudio de la repetibilidad del sistema	21
3.4.4 Estudio de la influencia de la variable catalizador	22
3.4.5 Estudio de la influencia del tiempo en la reacción	22
3.4.6 Reacción de transesterificación de glicerina	24
3.5 Diseño de experimentos para la reacción de transesterificación de la glicerina	24
3.6 Métodos de análisis	26
3.6.1 Cromatografía	26
3.6.2 Función de calibración	27
4. Resultados	29
4.1 Determinación de la cantidad de KOH presente en la glicerina	29
4.2 Estudio de la repetibilidad del sistema	29
4.3 Estudio de la variable catalizador	29
4.4 Estudio de la influencia del tiempo en la reacción	30
4.4.1 Resultados del seguimiento de 9 horas	30
4.4.2 Resultados del seguimiento de 30 horas	31
4.5 Análisis de influencia paramétrica ANOVA para el modelo 2^3	31
4.6 Análisis de influencia paramétrica ANOVA para el diseño compuesto central	33
4.6.1 Ecuación del modelo	35
4.6.2 Mapa de superficie de respuesta	35
5. Evaluación económica	37
5.1 Análisis de sensibilidad	37
6. Conclusiones	39
7. Trabajos futuros	40

1. Introducción y objetivos

De todos los métodos de producción de biodiesel, la transesterificación de aceites o grasas con catalizador básico es el más extendido [1]. Este método, aunque técnicamente sencillo, da como resultado un subproducto que actualmente tiene escaso valor añadido: la glicerina.

Como solución al problema que presenta la acumulación de glicerina contaminada por otras sustancias propias del proceso productivo de biodiesel, se han planteado durante los últimos años diversas alternativas para su aprovechamiento o transformación, entre las que destaca su uso para la producción de hidrógeno [2-3].

En este proyecto se ha planteado su uso como reactivo para dar lugar a acetatos de glicerina. El objetivo global del proyecto es la búsqueda de una vía alternativa de aprovechamiento de la glicerina obtenida en el proceso de producción de biodiesel. En concreto se pretende realizar la valoración de este subproducto mediante su uso como reactivo en la síntesis de otros compuestos de mayor valor, como son los acetatos de glicerina. Estos compuestos, de gran uso en la industria, pueden, según algunos autores, ser además utilizados como aditivos para el biodiesel ya que son capaces de mejorar algunas de las propiedades del mismo [4-5].

Si bien la síntesis de acetatos de glicerina, resulta en sí mismo un camino muy interesante, un proceso de estas características integrado en el proceso productivo de biodiesel permitiría además recuperar parte de los reactivos empleados en la producción del biodiesel. En concreto se recuperaría una parte del metanol que actúa como reactivo en la transesterificación, y que resulta ser un subproducto de la reacción de glicerina con acetato de metilo. Las etapas que se pretende seguir para la consecución de estos objetivos son los siguientes:

- Obtención de acetatos de glicerina (TAG, DAG, MAG) a partir de glicerina pura mediante reacción con acetato de metilo en presencia de un catalizador básico.
 - Estudio de la distribución de componentes en la reacción, equilibrio de los acetatos de glicerina, condiciones de reacción favorables, influencia del catalizador.
- Obtención de acetatos de glicerina a partir de glicerina producida por transesterificación básica como subproducto de la producción de biodiesel.
- Evaluación económica del proceso productivo incluyendo en el mismo la producción de los acetatos de glicerina.
- Puesta a punto de un método analítico para la determinación cuantitativa de glicerina y acetatos de glicerina en mezclas.

2. Antecedentes

2.1 Antecedentes históricos

La idea de usar aceites vegetales como combustible para los motores data de 1895, cuando el *Dr. Rudolf Diesel* desarrolló su primer modelo de motor. En la demostración de su motor, en la Exposición Mundial de París en 1900, Diesel utilizó aceite de cacahuete.

En 1912 afirmaría que *“el uso de los aceites vegetales como combustibles para los motores puede parecer insignificante hoy en día, pero con el transcurso del tiempo puede ser tan importante como los derivados del petróleo y el carbón en la actualidad”* [6].

2.2 Biodiesel

El término biodiesel se refiere de forma exclusiva a los ésteres metílicos o etílicos producidos a partir de un aceite vegetal o materia prima animal, y que cumpla la norma UNE-EN-14214 [9].

2.2.1 Propiedades del biodiesel

Los ésteres metílicos que conforman el biodiesel, poseen unas características físicas o fisicoquímicas similares al gasóleo. Esto permite mezclarlos con gasóleo en cualquier proporción, y usarlos en los vehículos diesel convencionales sin realizar modificaciones de gran importancia en el diseño del motor [10].

En la tabla 2.1 se observa una comparativa de las principales propiedades físico – químicas entre el gasóleo y varios tipos de aceites y biodiesel [15].

Tabla 2.1 - Comparativa propiedades gasóleo – aceite – biodiesel

Propiedad	Gasóleo	Aceite de girasol	Metil éster de girasol	Aceite de colza	Metil éster de colza
Densidad (15°C; kg/L)	0,84	0,92	0,89	0,9	0,883
Viscosidad cinemática (37,8°C;mm ² /s)	3,2	35	4,2	39	4,8
Número de cetano	45-50	33	47-51	35-40	52
Entalpía de combustión (MJ/kg)	44	39,5	40	-	40
Punto de enturbiamiento (°C)	0 - (+3)	-6,6	3	-	-3
Azufre (%peso)	0,3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Residuo de carbón (%peso)	0,2	0,42	0,05	-	-
Punto de destello (°C)	63	215	183	200	153

Como se ha comentado, estas propiedades son suficientemente parecidas, para que este biocombustible pueda ser utilizado en motores diesel. En todo caso, resulta reseñable que, el biodiesel presenta un poder calorífico ligeramente inferior al del gasóleo fósil, aproximadamente un 10% dependiendo del aceite que se use como materia prima, lo que resulta en un mayor consumo de combustible por parte del motor.

Además, presenta un punto de destello (130-190 °C) muy superior al del gasóleo convencional (60-80 °C) lo que lo hace un combustible mucho más seguro para su transporte y almacenamiento.

2.3 Panorama internacional

La producción de biocombustibles a nivel mundial ha crecido exponencialmente en los últimos años. Su desarrollo ha estado ligado a la subida del precio del petróleo, a la creciente concienciación social desarrollada en torno al cuidado medioambiental y a las políticas de promoción adoptadas por los distintos países. [20].

El marco regulador que afecta a los biocarburantes a día de hoy a nivel europeo, se recoge en el *Plan de Energías Renovables 2011-2020* contenido dentro del anteproyecto de la Ley de Economía Sostenible. Este Plan trata de actualizar Kyoto, mediante la llamada triple 20; se pretende reducir un 20% las emisiones de gases contaminantes procedentes de la combustión de hidrocarburos y también que un 20% de la producción de energía este sostenida por energías renovables, todo ello para el año 2020 [32]. Si se desea una descripción más exhaustiva del marco legal que afecta a los biocarburantes, consultar el Anexo 1 Antecedentes.

El mundo apuesta actualmente por el biodiesel y por el bioetanol como alternativa a los combustibles de origen fósil dado que ambos proceden de fuentes renovables y permiten reducir, de modo significativo, las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera.

2.4 Marco productivo

2.4.1 Producción de biodiesel en Europa

Europa lideraba el mercado de biodiesel en 2009, con una cuota de producción del 49,8% [36].

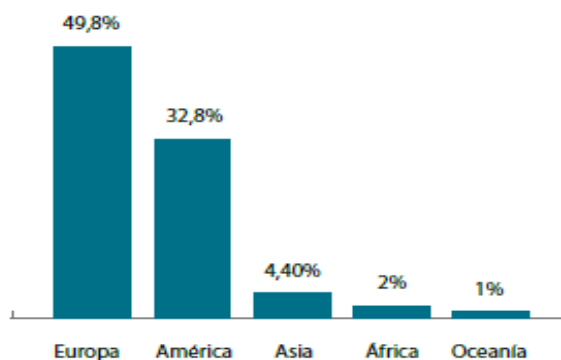


Figura 2.1 – Producción de biodiesel por continentes

Por países, España fue el país que experimentó el mayor crecimiento en cuanto a datos de producción, adelantando a países como Italia, Bélgica, Polonia o Portugal, entre otros, y pasando a ocupar la tercera posición en el ranking de producción europea [34]. En 2009 también incrementaron su producción Austria, Bélgica, Finlandia, Italia, Holanda y Polonia, mientras que países como Alemania, Grecia y Reino Unido redujeron su tonelaje.

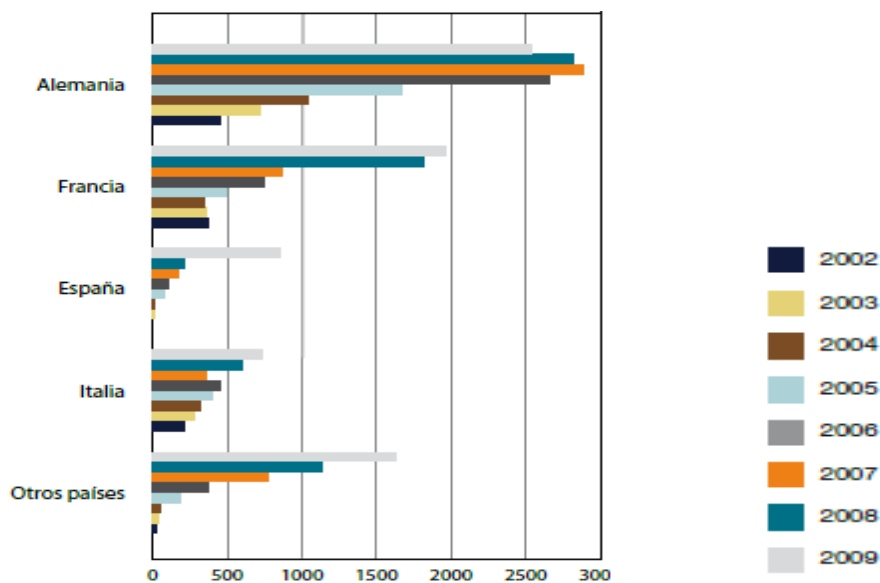


Figura 2.2 – Evolución de la producción por países en toneladas

En lo que se refiere a la capacidad de producción instalada, Alemania continúa siendo el líder mundial. España, que ha reducido cerca de un 3% su capacidad de producción durante el año 2010, se mantiene en segundo lugar seguida de Francia, siendo Italia el país europeo que ha experimentado el mayor crecimiento, alrededor de un 25%.

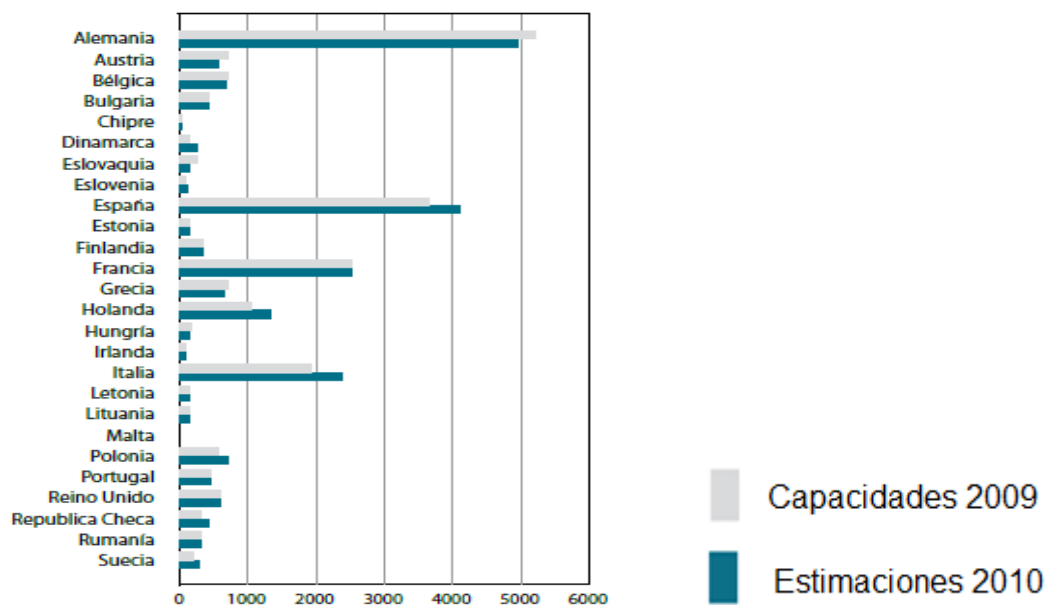


Figura 2.3 – Evolución de la capacidad productiva por países

Sin embargo, a pesar de las medidas puestas en marcha para fomentar la producción de biocombustibles, ningún país europeo produce al 100% de su capacidad. El principal productor de biodiesel, Alemania, tiene el 50% de su capacidad inactiva. El caso de España es especialmente llamativo ya que tiene capacidad para producir un 80% más de lo que produce en la actualidad [35].

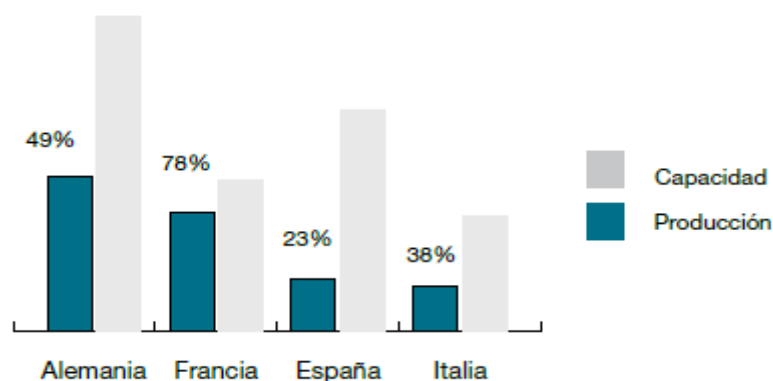


Figura 2.4 – Porcentaje de ocupación

Estos datos ponen de manifiesto que las perspectivas de negocio sobre el mercado de los biocombustibles, lanzaron a los productores a poner en marcha numerosas plantas que en la actualidad se encuentran paradas como consecuencia de las dificultades a las que se enfrenta el sector.

2.4.2 Producción de biodiesel en España

El número de plantas de producción de biodiesel en España se redujo en el último año, 2010. Este es un dato que contrasta con el crecimiento continuado del número de plantas que se había registrado en los últimos cuatro años.

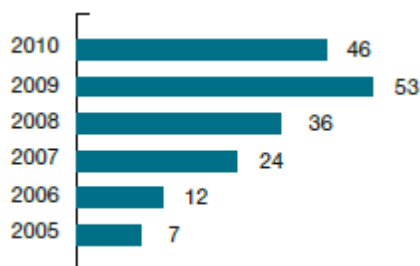


Figura 2.5 – Número de plantas españolas

Pero, a pesar del decremento del número de plantas, la capacidad productiva española en 2010 tan sólo se redujo un 3%, como ya se ha comentado, superando los 4,2 millones de toneladas al año, situando a nuestro país como el segundo con mayor capacidad a nivel europeo [37].

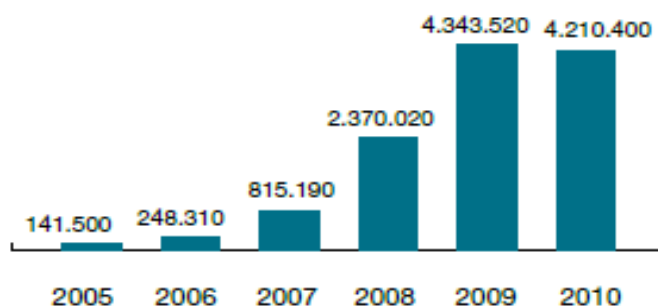


Figura 2.6 – Evolución de la capacidad de producción

Sin embargo pese al potencial de producción de las plantas españolas, según datos de APPA Biocarburantes, en el primer trimestre del año 2010 el 75% de las 46 plantas existentes en España estaban prácticamente paradas, produciendo al 10% de su capacidad [43].

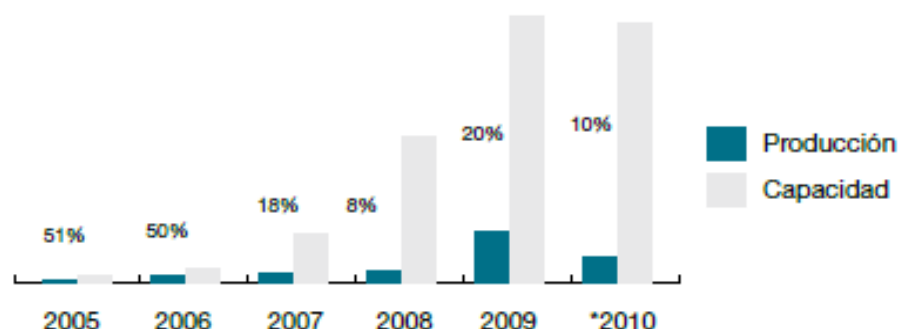


Figura 2.7 – Porcentaje de ocupación, * Primer trimestre

Las causas de este bajo nivel de producción son principalmente que los fabricantes españoles tienen que hacer frente a la competencia extranjera de importaciones de biodiesel y el retraso en la adopción de medidas que fomenten el consumo en España.

2.5 Perspectivas para el mercado del biodiesel

2.5.1 Mercado europeo

Tras la aprobación por la UE en marzo de 2009 de la imposición de medidas arancelarias *antidumping* contra la importación de biodiesel B99* procedente de EEUU, comenzaron a surgir prácticas similares como la importación de biodiesel B19 con mezclas artificiales o la importación a través de otros países. Así, en los últimos meses se ha venido importando en Europa biodiesel de Canadá a un precio menor que la propia materia prima [36].

Por otra parte, las importaciones europeas de biodiesel procedente de Argentina continúan copando una cuota importante del mercado. En 2009 se importaron 850.000 toneladas de biodiesel argentino y en los cuatro primeros meses de 2010 ya se habían alcanzado las 260.000 toneladas. Esta situación se ve favorecida por dos factores: primero, debido a los impuestos de exportación diferenciados, *DETs* que establece el gobierno argentino, que imponen menos impuestos al producto terminado que a la materia prima y segundo, Argentina al igual que otros países como Malasia e Indonesia disfrutan del “*Sistema de Preferencias Generalizadas de la UE*” que les ofrece acceso libre de impuestos al mercado de la UE [45].

Otro problema que se suma a los anteriores, reside en la limitación del porcentaje de mezcla con diesel convencional al 7% [46].

2.5.2 Mercado español

En España, el pasado mes de febrero de 2011 dada la situación transitoria en Libia, el Consejo de Ministros aprobó un nuevo objetivo de biocarburantes para 2011: 7%, que obligará a elevar las obligaciones previstas para 2012 y 2013 que se situaban en un 6% y 6,1% respectivamente según la Comisión Nacional de la Energía, CNE [47].

* B99, es una mezcla diesel que contiene diesel procedente de biodiesel al 99% y del petróleo del 1%

En el informe 36/2010 de la CNE, también se describe un sistema para evitar las importaciones desleales de biocombustibles, valorando así las inversiones que se han llevado a cabo en España [37]. Este sistema propone la asignación de cuotas de producción a cada planta. De esta manera se ajusta la producción nacional conforme a los objetivos que se han de cumplir. De esta manera, se espera que se desincentive la importación en favor del biodiesel nacional. Esta propuesta tendrá una vigencia de dos años, prorrogable a dos años más.

2.6 Proceso de producción de biodiesel

Las materias primas más utilizadas para la producción de biodiesel provienen principalmente de aceites extraídos de plantas oleaginosas, predominando en España el aceite de girasol. Pero existen una gran variedad de materias primas aptas para la producción de biodiesel, tal y como se muestra en la tabla 2.2 [38-40].

Tabla 2.2 – Materias primas

ACEITES CONVENCIONALES	ACEITES VEGETALES ALTERNATIVOS	OTRAS FUENTES
Girasol	Brassica carinata	Aceite de semillas modificadas genéticamente
Colza	Cynara cardunculus	Grasas animales
Coco	Camelina sativa	Aceites de micro algas
Soja	Crambe abyssinica	Aceite de producciones microbianas
Palma	Jatropha	Aceites de fritura

En caso de que el aceite usado como materia prima presente un contenido elevado de ácidos grasos, como por ejemplo ocurre con el aceite usado de fritura sin refinar, es necesaria una etapa de pre-tratamiento. Esta etapa es una reacción anterior a la transesterificación, en la que se reduce el contenido de ácidos grasos libres por debajo del 0,5 % en peso mediante una reacción de esterificación [48].

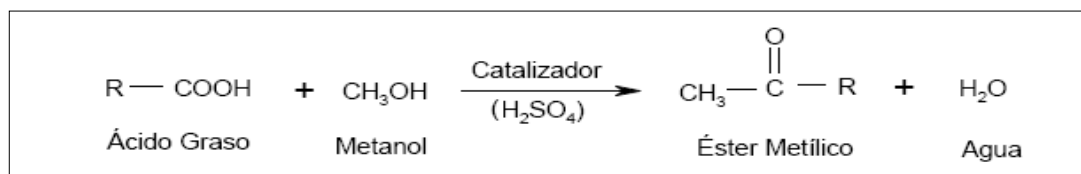


Figura 2.8 – Reacción de esterificación

Las condiciones en las que se suele llevar a cabo la reacción son [53]:

- Relación molar 1,5:1 metanol:ácido graso
- 10% en peso de ácido sulfúrico, basado en peso de ácidos grasos
- Temperatura: 60°C
- Tiempo de reacción: 1 hora

Tras la etapa de pre-tratamiento, se lleva a cabo la reacción de transesterificación. Esta reacción es un proceso químico en el que, los triglicéridos contenidos en los aceites vegetales y en las grasas animales, reaccionan con un alcohol en presencia de un catalizador, para producir una mezcla de ésteres de ácidos grasos y glicerina [54], [56-57].

Las condiciones más habituales para la reacción de transesterificación son [49]:

- Relación molar 6:1, metanol : triglicéridos
- 1% en peso catalizador NaOH
- Temperatura: 60 °C
- Tiempo: 3 horas

Con estas condiciones se obtiene una conversión en torno al 95% de ésteres metílicos.

En la figura 2.9 se muestran las diferentes reacciones que tienen lugar en la reacción de transesterificación. Se trata de tres reacciones reversibles y consecutivas. El triglicérido reacciona sucesivamente hasta diglicérido, monoglicérido y glicerina, en cada reacción se forma un mol de éster metílico [51], [58], [60].

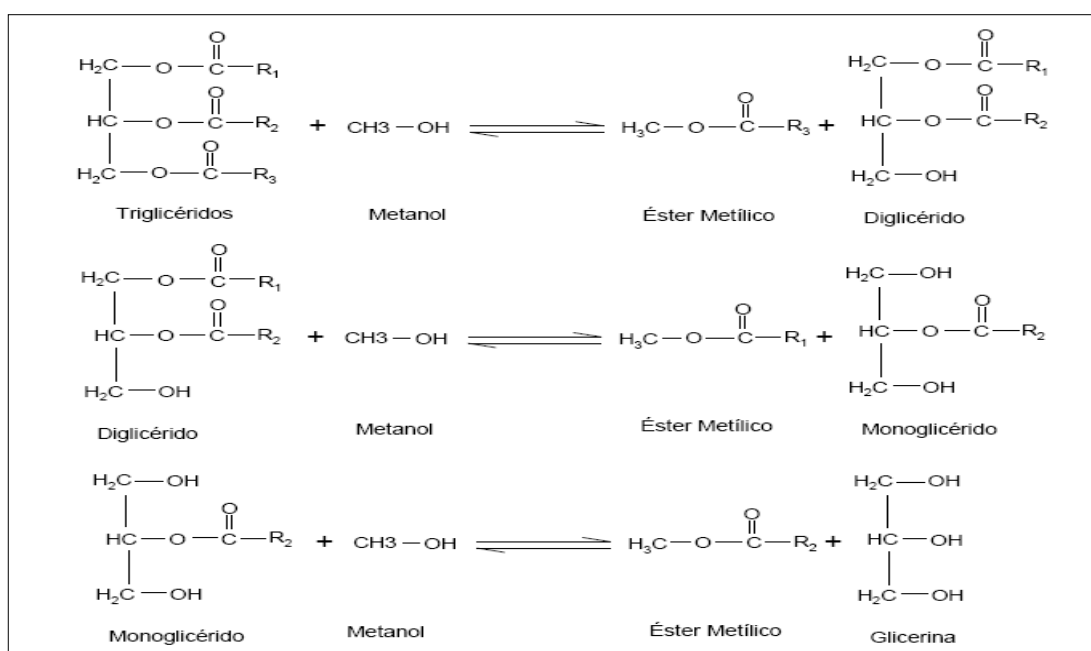


Figura 2.9 – Reacción de transesterificación

La producción de biodiesel mediante el proceso de transesterificación empleando un catalizador alcalino es el método de producción más extendido en la industria debido a los altos valores de conversión y de velocidad de reacción que se obtienen [62], y también al coste ya que es un proceso sencillo de controlar. Pero existen otros procesos productivos como el enzimático, procesos supercríticos o aquellos en que las algas son la materia prima. En el Anexo 1 Antecedentes se hace una descripción más exhaustiva de estos métodos de producción alternativos.

2.7 Valorización de la glicerina

2.7.1 Saturación del mercado de la glicerina

Aproximadamente, para la producción de 100 kg. de biodiesel son necesarios 100 kg. de aceite vegetal y 10 kg. de metanol. Este proceso genera como subproducto 11kg. de glicerina cruda.

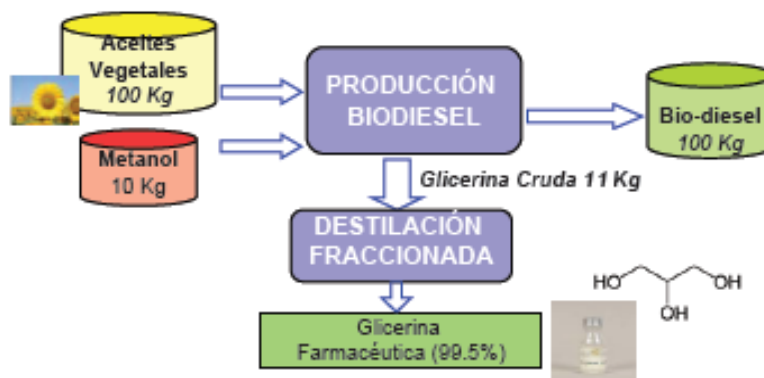


Figura 2.10 - Esquema del proceso productivo de biodiesel

Se estima que en los próximos años habrá un excedente de glicerina a bajo precio en Europa, ya que la directiva de 2003 de la UE fija que para 2010 el 5,75% de la gasolina y el gasóleo comercializados para transporte deben ser biocarburantes. En concreto, en España como ya se ha explicado, el Consejo de Ministros aprobó un nuevo objetivo de biocarburantes para 2011 del 7%, que obligará a elevar las obligaciones previstas para 2012 y 2013.

Por tanto, si las expectativas se mantienen, para el año 2010 habrá una producción anual diez millones de toneladas de biodiesel, y por tanto un millón de toneladas de glicerina. Concretamente en el caso de Alemania, su producción es de 8 millones de toneladas de biodiesel al año generando 800.000 toneladas de glicerina, más que el total del consumo mundial, estimado en 500.000 toneladas [105].

De esta manera, ni el mercado farmacéutico ni el agroalimentario pueden absorber las toneladas de glicerina derivadas de esta creciente producción de biodiesel. Este excedente ha sobresaturado los mercados devaluando la glicerina hasta mínimos históricos, en 2006 los precios de la glicerina bruta se situaron en menos de 100 €/tm. Por este motivo, en la actualidad un alto porcentaje de esta sustancia se considera como un residuo, este hecho puede acarrear graves consecuencias ya que la glicerina cruda tiene una alta concentración en sales y un gran poder corrosivo. De hecho, es un residuo peligroso por lo que sólo puede ser almacenado en vertederos específicos [93].

2.7.2 Búsqueda de nuevas aplicaciones para la glicerina

La glicerina tiene una amplia variedad de aplicaciones, tales como las que se muestran a continuación. En el Anexo 1 Antecedentes, es posible consultar un listado más extenso:

- Agente suavizador
- Humectante para pastelería, heladería y tabaquería
- Lociones corporales
- Preparados farmacéuticos y cosméticos
- Medio protector para congelamiento de glóbulos rojos, esperma, córneas y otros tejidos
- Tintas de impresión
- Materia prima para la nitroglicerina

No obstante, estos usos tradicionales son incapaces de absorber la ingente cantidad de glicerina que se prevé producir en los próximos años. Por esta razón se han de buscar nuevas aplicaciones para la misma [96-97].

Actualmente un gran número de productores de biodiesel están incinerando la glicerina [93] en quemadores especiales para su combustión completa. Su finalidad es la producción de electricidad por ciclo de vapor. Es evidente el poder calorífico que la glicerina posee, pero la heterogeneidad de los componentes que la acompañan en su forma cruda tras la producción de biodiesel, hacen que su uso directo esté limitado.

Otra importante vía de valorización es la producción de hidrógeno a partir de glicerina. Hoy en día, el 95% de la producción mundial de hidrógeno procede de materias primas fósiles por lo que la producción de hidrógeno a partir de glicerina resulta una opción interesante [108].

También cabe destacar como otra posible aplicación, la producción de etanol a partir de glicerina. Algunos autores han trabajado con microorganismos como: *Bacillus*, *Clostridium*, *Enterobacter*, *Klebsiella* y *Lactobacillus* para producir etanol obteniendo buenos resultados [109].

Y finalmente, otra vía eficiente para valorizar la glicerina consiste en la producción de acetatos de glicerina. Los acetatos de glicerina representan uno de los principales productos obtenidos a partir de la glicerina sintética. Hay muchas alternativas para la síntesis de estos compuestos, una de ellas es sobre la que se trabaja en este proyecto: la transesterificación de esteres metílicos, como el acetato de metilo, con glicerina para formar otros ésteres de mayor valor añadido como la monoacetina MAG, diacetina DAG y triacetina TAG [106-107].

Estos productos acetilados tienen aplicaciones en la industria criogénica, en la producción de polímeros biodegradables y otras muchas aplicaciones abarcando desde la cosmética hasta la producción de aditivos alimentarios (E1518). Además, según algunos autores [95], [99] la DAG y TAG son buenos aditivos para combustibles ya que mejoran las condiciones de viscosidad, en concreto la TAG cuando es empleado como aditivo para el biodiesel hace que éste cumpla con las especificaciones EN 14214 y ASTM D6751 para el punto de inflamación y para la estabilidad oxidante del combustible.

La conversión de glicerina hasta acetatos de glicerina es un proceso existente pero que debería aumentar su rendimiento para tratar grandes cantidades de glicerina. Nakamori, en 1952, descubrió que la cantidad de triacetina generada era muy baja comparada con la de diacetina y monoacetina. Algunos autores han investigado las condiciones de reacción óptimas y el catalizador adecuados para conseguir mayores conversiones de glicerina [81], [102-103].

Por otro lado, en la reacción de transesterificación de la glicerina con acetato de metilo, además de los acetatos, también se obtiene como producto metanol, resulta interesante la recuperación de éste, ya que puede volver a utilizarse en las plantas de biodiesel como materia prima en la reacción de transesterificación de los triglicéridos. Mediante la valorización del metanol se consiguen varios objetivos:

- Producción de metanol de manera 'renovable' a partir de la glicerina obtenida como producto.
- Reutilización del metanol en el proceso de producción de biodiesel
- Menor dependencia del precio de metanol
- Seguridad en el suministro de metanol

En este contexto, resulta interesante dar a conocer el proyecto '*Supermethanol 2007 - 2013*' www.supermethanol.eu [104]. El objetivo global del proyecto es el desarrollo de un proceso viable técnica y económicamente para la producción de metanol a partir de glicerina cruda, la reutilización del metanol en el proceso de síntesis de biodiesel y la integración del proceso en plantas de biodiesel a nivel comercial.

Este proyecto cuenta con 3 millones de euros de inversión financiado por la Comisión Europea. El proyecto es desarrollado por un consorcio de empresas, universidades y centros de investigación, entre las que se encuentra Acciona como la única compañía española.

Con este ejemplo, se comprueba el interés de la industria por la síntesis de metanol como alternativa para la valorización de la glicerina, además de esta manera se aproxima la producción de biodiesel a un ciclo cerrado.

2.7.3 Reacción de transesterificación de la glicerina

La transesterificación es el término que se aplica a la reacción de un éster con un alcohol para dar un éster diferente. En este caso, se ha estudiado la transesterificación del éster metílico, acetato de metilo, con glicerina para formar otros ésteres de mayor valor añadido como la monoacetina, diacetina y triacetina.

Básicamente, el grupo hidroxilo de la molécula de glicerina es protonado en presencia de calor o de un catalizador, lo que provoca que la molécula de glicerina esté preparada para aceptar electrones de los grupos dadores. En la bibliografía el grupo dador más habitual es el ácido acético, [90] pero en este caso se propone como grupo dador al acetato de metilo ya que presenta la ventaja de producir, además de los ésteres, metanol en vez de agua lo que permite cerrar el ciclo en la producción de biodiesel. Si se desea conocer cuál es el mecanismo de la reacción de transesterificación de glicerina tomando como grupo dador al ácido acético, puede consultarse el Anexo 1 Antecedentes.

En la figura 2.11 se muestran las diferentes reacciones que tienen lugar en la reacción de transesterificación de la glicerina. Se trata de tres reacciones reversibles y consecutivas. Los esterres reaccionan sucesivamente hasta monoacetina, diacetina y triacetina, en cada reacción se forma un mol de éster.

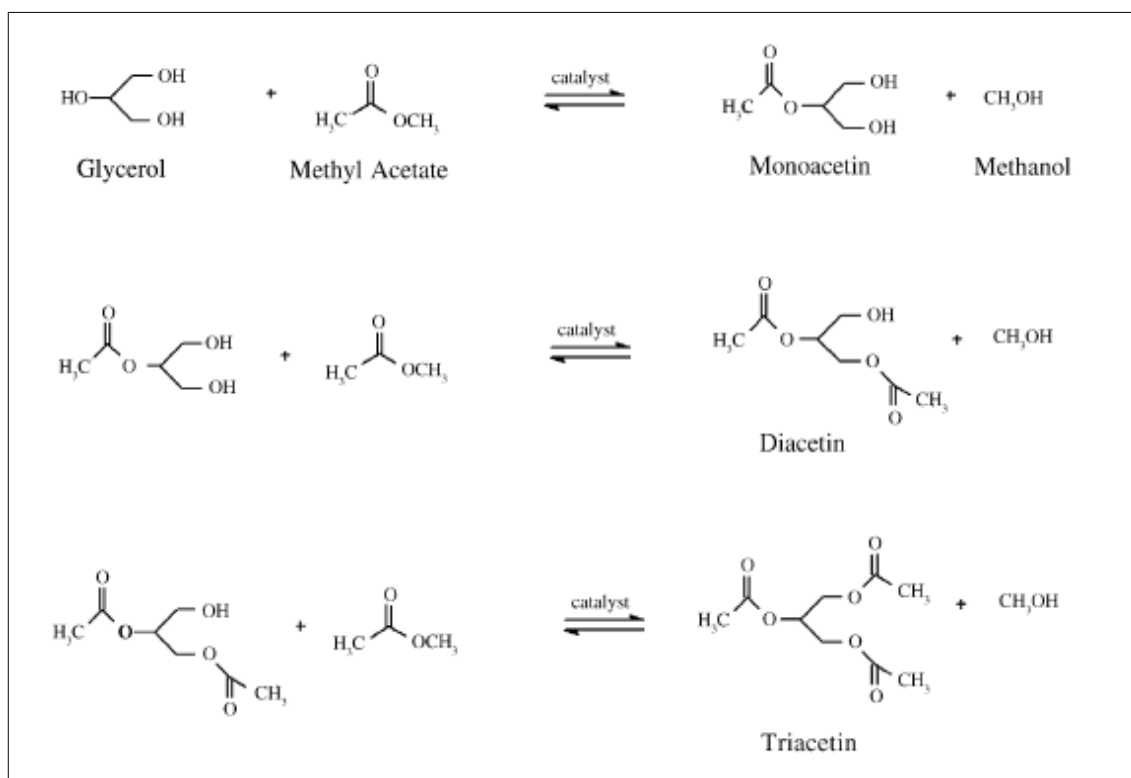


Figura 2.12 – Reacción de transesterificación

En la reacción de transesterificación de la glicerina con acetato de metilo, se obtienen como productos además del metanol, monoacetilglicerol MAG, diacetilglicerol DAG y triacetilglicerol TAG.

Respecto a las condiciones de operación más habituales, no existen en la bibliografía datos concretos salvo por un proceso de producción conjunta de biodiesel y triacetina en condiciones supercríticas, temperatura de 350 °C y presión de 20 MPa [91]. Por esta razón uno de los objetivos de este proyecto es el estudio de las condiciones de operación, a presión atmosférica, más adecuadas para la reacción de transesterificación de glicerina.

3. Método experimental

3.1 Descripción de las instalaciones experimentales

Las plantas experimentales que se han utilizado para la realización de este proyecto están situadas en el laboratorio de Instrumentación, perteneciente al Grupo de Procesos Termoquímicos del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías de Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

En la figura 3.1 se muestra la instalación experimental donde se ha llevado a cabo la reacción de transesterificación del aceite para la obtención de biodiesel y su subproducto, la glicerina. La reacción se llevo a cabo en paralelo, es decir, dos reacciones de manera simultánea en diferentes instalaciones.



Figura 3.1 – Reactores de transesterificación

Cada una de las dos instalaciones experimentales está constituida por los siguientes equipos:

- Ultra termostato de circulación P-Selecta Frigiterm -10
- Manta calefactora para matraz con regulación electrónica P-Selecta “Fibroman-N”
- Reactor de vidrio de 1000 ml de capacidad
- Termómetro de contacto electrónico P-Selecta Sensoterm II
- Agitador Heidolph RZR 1
- Condensador de vidrio
- Cierre de agitación para vacío ANORSA A130-1

En la figura 3.2 se muestran las dos instalaciones experimentales donde se ha llevado a cabo la reacción de transesterificación de la glicerina previamente elaborada. Las reacciones se llevan a cabo de dos en dos, pero con condiciones diferentes en cada reactor.



Figura 3.2 – Reactores de transesterificación de glicerina

La instalación experimental está constituida por los siguientes equipos:

- Ultra termostato de circulación P-Selecta Frigiterm -10
- Placa calefactora IKA C-MAG HS7
- Reactor de vidrio de dos bocas de 500 ml de capacidad
- Recipiente para el baño de vidrio
- Sonda temperatura IKATRON ETS-D5
- Agitador magnético
- Condensador de vidrio

3.2 Materias primas

Como materia prima se ha utilizado aceite de oliva y aceite de girasol de uso alimenticio de varias marcas comerciales para la reacción de producción de biodiesel. Por otra parte, la glicerina obtenida a partir de la reacción de transesterificación de los aceites ha constituido en sí misma la materia prima para el estudio de la producción de los acetatos de metilo.

3.3 Reactivos

Los reactivos que se han usado son los siguientes:

- Metanol de pureza 99% PANREAC

- Hidróxido de potasio en lentejas de pureza 98% PANREAC
- Fenolftaleína solución 1% RV PANREAC
- Carbonato sódico de pureza 99% MERCK
- Ácido clorhídrico 1M PANREAC
- Acetato de metilo de pureza 99% PANREAC
- Acetona
- Trietilenglicol de pureza 99% PANREAC
- Heptadecanoato de metilo de pureza 99,5% FLUKA

3.4 Descripción del procedimiento experimental

En este apartado se describen la totalidad de los experimentos que se han llevado a cabo en el laboratorio. Un mayor detalle acerca de los mismos se puede consultar en el Anexo 2 Método Experimental.

3.4.1 Preparación de la materia prima. Reacción de transesterificación del aceite vegetal

Para los experimentos realizados en este proyecto, se ha utilizado glicerina elaborada en el laboratorio mediante una reacción de transesterificación. Esta reacción se lleva a cabo en la instalación experimental que se muestra en la figura 3.1.

Las condiciones experimentales de esta reacción son las siguientes:

Tabla 3.1 – Condiciones experimentales para la transesterificación de aceite

Aceite	MeOH	KOH	Temperatura	Tiempo
500 g	110 g	5 g	60 °C	3 h

Pasado el tiempo de reacción, los productos se trasvasan a un embudo decantador dónde tras unos minutos se observan dos fases, la correspondiente a la glicerina en la parte inferior y la correspondiente a los ésteres de ácidos grasos en la parte superior como se ve en la figura 3.3.



Figura 3.3 – Separación en dos fases

Una vez separadas las fases, se obtiene la glicerina. Ésta se ha de llevar al rotavapor para evaporar el metanol que se encuentra en exceso en la reacción. En el rotavapor la muestra se mantiene durante unos 60 minutos a una temperatura de 60 °C y vacío de 0.6 bar.



Figura 3.4 - Rotavapor

En cada reacción de transesterificación del aceite se obtiene una media de 85 gramos de glicerina. Para producir la cantidad de glicerina que se precisa en las etapas experimentales posteriores, es necesario llevar a cabo la reacción de transesterificación del aceite en 28 ocasiones, obteniendo en total 2.380 gramos de glicerina.

3.4.2 Determinación de la cantidad de KOH presente en la glicerina

Una vez obtenida la cantidad total de glicerina requerida para realizar todos los experimentos posteriores, se ha de determinar mediante una valoración ácido-base la cantidad de KOH que contiene esta glicerina.

Resulta de gran importancia conocer la cantidad inicial exacta de KOH que presenta la glicerina porque el catalizador que se usa en la etapa posterior, donde se transesterifica la glicerina, es precisamente KOH. Se trabajará añadiendo una cierta cantidad de KOH pero siempre teniendo en cuenta que se parte de una cantidad inicial ya presente de KOH en la glicerina.

En primer lugar se ha de estandarizar una disolución de ácido clorhídrico frente a un patrón primario como el carbonato de sodio. Una vez estandarizada esta disolución, se toman 10 ml de glicerina, se añaden 5 gotas de fenoltaleína como indicador y se procede a la valoración del hidróxido de potasio que contiene la glicerina.

3.4.3 Estudio de la repetibilidad del sistema

Una vez que se tiene toda la glicerina necesaria para comenzar el estudio de la reacción de transesterificación de la misma, se plantea la necesidad de estudiar la precisión del sistema, se entiende por repetibilidad del sistema la precisión bajo condiciones en las que los resultados de una medición se obtienen con el mismo método, con el mismo operador, utilizando el mismo instrumento de medida y durante un corto intervalo de tiempo [76].

Este estudio se lleva a cabo en la instalación mostrada en la figura 3.2, la reacción se lleva a cabo en paralelo, es decir, se mantienen las mismas condiciones para ambos reactores a fin de comparar resultados. Las condiciones experimentales de la reacción son las siguientes:

Tabla 3.2 - Condiciones experimentales

Número de experimento	Temperatura, °C	Relación molar AcMe : glicerina	Tiempo, horas	Peso glicerina, gramos	Cantidad KOH añadido, % peso
Exp previo1	55	12:1	3	30	0
Exp previo 2	55	12:1	3	30	0

Para conocer de manera detallada cuál es el procedimiento experimental que se lleva a cabo en el laboratorio, consultar el Anexo 2 Método Experimental.

3.4.4 Estudio de la influencia de la variable catalizador

Una vez revisada la bibliografía y comprobado que existen varios autores interesados en el estudio de la adición de distintos catalizadores y en el análisis de la influencia de la adición de distintas cantidades de éstos para la reacción de glicerina con ácido acético, resulta interesante llevar a cabo un experimento previo doblando la cantidad de catalizador presente en la muestra para comprobar la influencia de la variable catalizador en la producción de acetatos de glicerina utilizando el acetato de metilo en vez del ácido acético [80-86].

La muestra de glicerina inicialmente contiene un 3.95% en peso de catalizador KOH. Por lo que se prepara una muestra con un contenido en KOH del 7.90 % en masa.

El estudio de la influencia de la variable catalizador se lleva a cabo en la instalación mostrada en la figura 3.2, la reacción se lleva a cabo en paralelo. Las condiciones experimentales son las siguientes:

Tabla 3.3 - Condiciones experimentales

Número de experimento	Temperatura, °C	Relación molar AcMe : glicerina	Tiempo, horas	Peso glicerina, gramos	Cantidad KOH añadido, % peso
Exp previo 3	55	12:1	3	30	3,95
Exp previo 4	55	12:1	3	30	3,95

Para conocer de manera detallada cuál es el procedimiento experimental que se lleva a cabo en el laboratorio, consultar el Anexo 2 Método Experimental.

3.4.5 Estudio de la influencia del tiempo en la reacción

Previo al diseño de experimentos es necesario estudiar el comportamiento de la reacción a lo largo del tiempo y comprobar si se alcanza el equilibrio, y si es así en qué instante del tiempo se alcanza. Con estos datos se determinará el tiempo de reacción que será tomado en el diseño de experimentos como un parámetro constante, es decir, no se tendrá en cuenta como una variable.

El seguimiento temporal de la reacción se lleva a cabo en la instalación mostrada en la figura 3.2, el seguimiento se hace en un solo reactor. Las condiciones experimentales para ambos seguimientos son las que se muestran a continuación:

Tabla 3.4 - Condiciones experimentales

Número de experimento	Temperatura, °C	Relación molar AcMe : glicerina	Tiempo, horas	Peso glicerina, gramos	Cantidad KOH añadido, % peso
Exp previo 5	55	12:1	9	30	3,95
Exp previo 6	55	12:1	30	30	3,95

En primer lugar se pesan 278 gramos de acetato de metilo en el reactor, éste se coloca en el baño, se coloca el termopar y el condensador por el que circula refrigerante a 4 °C, se conecta la placa calefactora hasta alcanzar una temperatura de 55 °C.

Después se pesan 30 gramos de glicerina y cuando el acetato de metilo ha alcanzado la temperatura de 55°C, se trasvasa el acetato de metilo al reactor que contiene la glicerina entonces éste reactor se coloca de nuevo en el baño.

Para el caso del seguimiento durante 9 horas, cada 30 minutos se toma una muestra del reactor con una pipeta Pasteur, se trasvasa a un vial y se deja en un baño con hielo durante 15 minutos, como se ve en la figura 3.5, con el fin de detener la reacción en caso de que no se haya alcanzado el equilibrio.



Figura 3.5 - Baño de hielo

Para el caso del seguimiento durante 30 horas, el procedimiento que se sigue es muy similar al del seguimiento durante 9 horas, salvo por los tiempos de toma de muestras ya que en este caso al tratarse de una reacción de 30 horas, las muestras se toman cada hora durante el horario de la jornada laboral

Después del tiempo de enfriamiento en el baño de hielo, se prepara la muestra para ser analizada en el cromatógrafo. Se pesan 0.05 gramos de la muestra y se diluyen con 5 ml de metanol. Con una micro jeringa se toma 1 µl de la dilución preparada y se inyecta para ser analizada en el cromatógrafo. Este proceso requiere 18 repeticiones, en el caso del seguimiento durante 9 horas, una por cada muestra tomada.



Figura 3.6 - Muestras tomadas cada 30 minutos

Una vez que ha transcurrido el tiempo de reacción, el producto de reacción se lleva al rotavapor para evaporar el metanol que se formado junto con el acetato de metilo que se encuentra en exceso. Una vez que se ha completado el proceso en el rotavapor, se ha de preparar la muestra para ser analizada también en el cromatógrafo.

Para más detalles sobre cómo se lleva a cabo el procedimiento experimental del seguimiento temporal de la reacción, consúltase en Anexo 2 Método Experimental.

3.4.6 Reacción de transesterificación de glicerina

Una vez comprobada la buena repetibilidad del sistema, la influencia de la variable catalizador y determinado el tiempo de reacción se procedió a llevar a cabo un estudio sistemático de la influencia de diferentes parámetros de operación sobre la reacción de transesterificación de la glicerina.

El procedimiento seguido para cada uno de los experimentos es el siguiente. En primer lugar se pesan 278 gramos de acetato de metilo en el reactor que ya contiene el agitador magnético. El reactor se coloca en el baño, se coloca el termopar y el condensador por el que circula refrigerante a 4 °C, entonces se conecta la placa calefactora hasta alcanzar la temperatura de reacción indicada por el diseño en cada caso.

Cuando el acetato de metilo junto al catalizador han alcanzado la temperatura de reacción, se trasvasa el acetato de metilo y el catalizador al reactor que contiene la glicerina con el agitador magnético y este nuevo reactor se coloca en el baño. La reacción se deja que transcurra durante un tiempo de 20 horas a la temperatura constante de reacción.

Después del tiempo de reacción se lleva la muestra al rotavapor para evaporar el metanol que se ha podido formar junto con el acetato de metilo. Las condiciones que se aplican en el rotavapor son 30°C de temperatura y 0,6 bar de presión. Una vez que se ha completado el proceso en el rotavapor, se ha de preparar la muestra para ser analizada en el cromatógrafo.

Se pesan 0.05 gramos de la muestra y se diluyen con 5 ml de disolución patrón de heptadecanoato de metilo que es utilizado como disolvente. A continuación se toma la micro jeringa y se homogeniza con diclorometano y posteriormente con la muestra. Con esta micro jeringa se toma 1 µl de muestra y se inyecta para ser analizada en el cromatógrafo.

3.5 Diseño de experimentos para la reacción de transesterificación de glicerina

Para el estudio de las condiciones óptimas de reacción para la reacción de transesterificación de la glicerina, se han considerado las variables de proceso mostradas en la tabla 3.5 con los respectivos intervalos de variación:

Tabla 3.5 – Factores y niveles del proceso

FACTOR	Nivel -1	Nivel 0	Nivel +1
Cantidad KOH añadido, % peso	0.00	2.50	5.00
Relación molar, AcMe : glicerina	6.00	9.00	12.00
Temperatura, °C	40.00	48.50	57.00

Se cuenta con tres factores y dos niveles en cada uno. El objetivo de la variación es determinar la posible influencia de dichos factores y de sus efectos combinados sobre la

variable respuesta. También determinar aquellos valores con los que se maximice la variable respuesta, en el caso de estudio, la conversión de glicerina.

El diseño experimental se ha realizado con el programa Design-Expert 6.0.6®. Se trata de un diseño factorial que cuenta con $2^3 = 8$ experimentos, más 4 puntos centrales en la superficie de respuesta, en total 12 experimentos.

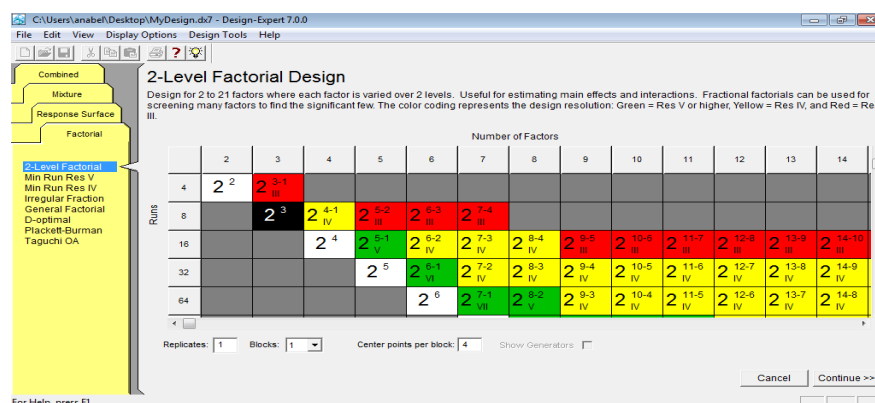


Figura 3.7 – Diseño del experimento con Design-Expert 6.0.6®.

Los experimentos realizados, denotados como Run, se muestran en la tabla 3.6, son el resultado de la combinación de los factores y niveles seleccionados.

Tabla 3.6 – Matriz de experimentos

Run	Temperatura, °C	Relación molar, AcMe : glicerina	Cantidad de KOH añadida, % peso
1	57.00	12.00	5.00
2	48.50	9.00	2.50
3	48.50	9.00	2.50
4	40.00	6.00	0.00
5	40.00	12.00	5.00
6	57.00	12.00	0.00
7	40.00	12.00	0.00
8	48.50	9.00	2.50
9	48.50	9.00	2.50
10	57.00	6.00	5.00
11	40.00	6.00	5.00
12	57.00	6.00	0.00

Tras el análisis de los resultados obtenidos, detallados en el Anexo 4 Resultados, se amplió el diseño de experimentos mediante métodos de superficie de respuesta, RSM *Response Surface Methods*. Los experimentos que se obtienen fruto del aumento del diseño son los que se muestran en la tabla 3.7:

Tabla 3.7 – Matriz de experimentos

Run	Temperatura, °C	Relación molar, AcMe:glicerina	Cantidad de KOH añadida, % peso
1	57.00	12.00	5.00
2	48.50	9.00	2.50
3	48.50	9.00	2.50
4	40.00	6.00	0.00
5	40.00	12.00	5.00
6	57.00	12.00	0.00
7	40.00	12.00	0.00
8	48.50	9.00	2.50
9	48.50	9.00	2.50
10	57.00	6.00	5.00
11	40.00	6.00	5.00
12	57.00	6.00	0.00
13	40.00	9.00	2.50
14	57.00	9.00	2.50
15	48.50	6.00	2.50
16	48.50	12.00	2.50
17	48.50	9.00	0.00
18	48.50	9.00	5.00
19	48.50	9.00	2.50
20	48.50	9.00	2.50
21	48.50	9.00	2.50
22	48.50	9.00	2.50

Los datos obtenidos de cada experimento se someten al análisis ANOVA para contrastar la posible influencia de los factores considerados.

3.6 Métodos de análisis

3.6.1 Cromatografía

Entre los distintos tipos de cromatografía que existen, en este proyecto se ha utilizado la cromatografía de gases para la determinación de glicerina y los acetatos de glicerina. El cromatógrafo que se ha utilizado dispone de un detector de ionización de llama, FID. Éste es un detector utilizado en cromatografía de gases.

El cromatógrafo utilizado es de la marca Agilent 6890 plus, que incorpora un detector de ionización llama FID. La columna es capilar Agilent DB-225MS con una longitud de 30 metros, un diámetro interno de 250 μm y 0,25 μm de espesor. El modo de inyectar la muestra en el aparato es el denominado “split”, que se basa en la división de la muestra inyectada. Se utiliza para ello una jeringa de 10 μL previamente homogeneizada. Los parámetros del método del cromatógrafo se muestran en la tabla 3.8:

Tabla 3.8 – Parámetros del cromatógrafo

Parámetro	Valor óptimo
T ^a inyector	250 °C
Detector FID	250 °C
Flujo constante	1 ml/min
Split ratio	35/1

Incremento	Rampa de T ^a	Tiempo de permanencia
-	170 °C	3 min
3°C / min	203 °C	14 min

En la figura 3.8 se muestra un cromatograma como ejemplo para mostrar los diferentes tiempos de retención de los productos de la reacción de estudio. En el eje de ordenadas se representa la señal del detector, (intensidad, en pA pico Amperios). En el eje de abscisas se representa el tiempo de análisis en minutos.

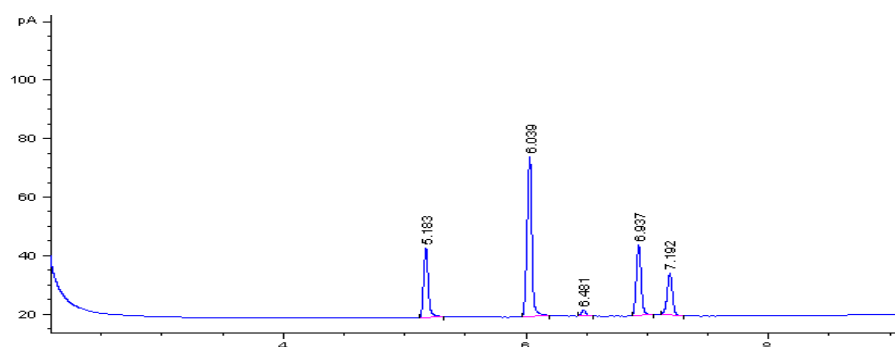


Figura 3.8 – Cromatograma

En la tabla 3.9, se muestran los productos de la reacción objeto de estudio ordenados por tiempo de retención.

Tabla 3.9 – Tiempos de retención

Compuesto	Tiempo de retención, min
Glicerina	5,2
MAG	6,0
TAG	6,5
Isómero de DAG	6,9
Isómero de DAG	7,2

3.6.2 Función de calibración

Como primera etapa para la determinación de la glicerina y los acetatos de glicerina, se han realizado las calibraciones que se muestran a continuación. Se han desarrollado calibrados en los que existe una relación lineal o polinómica entre la señal analítica (y) y la concentración (x), conservando el ajuste de los datos en un amplio margen de concentraciones.

■ Función de calibración para la glicerina

La función de calibración se obtiene a partir del método de regresión polinómica con los datos experimentales determinados en el laboratorio.

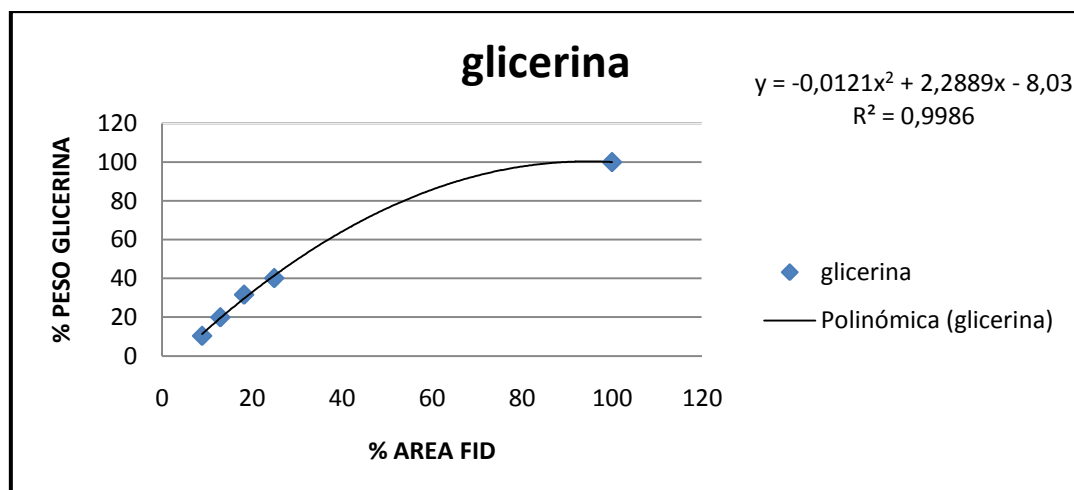


Figura 3.9 – Función de calibración para la glicerina

$$Y = -0,0121 \cdot X^2 + 2,2889 \cdot X - 8,03 \quad [1]$$

Donde:

Y % en peso de glicerina
X área en % del FID

Para la determinación de triacetilglicerol, TAG se ha comprobado experimentalmente que el % de área proporcionado por el FID es muy superior al % peso experimental de TAG. Este hecho puede explicarse debido a que la cantidad experimental de TAG presente en la muestra es tan pequeña que no puede ser cuantificada en el FID. Por esta razón, se ha decidido aproximar a cero la cantidad de TAG obtenida en los productos de reacción.

Y por último, también se ha obtenido una función de calibración para la mezcla de monoacetilglicerol y diacetilglicerol MAG y DAG. Gracias a la aproximación hecha para la TAG y la función de calibración calculada para la glicerina, la cuantificación de la mezcla MAG + DAG se puede determinar por diferencia, es decir:

$$100\% \text{ peso productos} = \% \text{ peso glicerina} + \% \text{ peso MAG+DAG} \quad [2]$$

La razón por la que los compuestos MAG y DAG se cuantifican de manera conjunta está justificada por la dificultad que supone su separación. Existe una gran similitud entre los puntos de ebullición de la MAG (253 °C) y la DAG (259 °C). Para una explicación más detallada, consúltese el Anexo 2 Método Experimental.

4. Resultados

4.1 Determinación de la cantidad de KOH presente en la glicerina

A partir de los datos experimentales se calcula la cantidad de KOH presente en la glicerina. Los cálculos y resultados experimentales obtenidos en el laboratorio se detallan en el Anexo 4 Resultados.

El contenido de KOH en la glicerina es de un **3.95% en peso**, es un valor ligeramente menor al esperado debido a que los ácidos grasos presentes retienen una cierta cantidad de este hidróxido.

4.2 Estudio de la repetibilidad del sistema

Aplicando las ecuaciones detalladas en el Anexo 4 Resultados a los datos suministrados por el cromatógrafo, se obtienen los siguientes resultados.

Tabla 4.1 – Resultados del cálculo de la RSD

	Glicerina	MAG	TAG	DAG
Exp previo 1	42,719	43,686	0,124	13,470
Exp previo 2	43,040	42,747	0,165	14,048
Media	42,879	43,216	0,144	13,759
S , desviación estándar	0,227	0,664	0,029	0,409
RSD , desviación estándar relativa	0,530	1,536	20,063	2,970

Cuando la RSD, es menor de un 10% se puede considerar que la repetibilidad del sistema es elevada [77]. Por tanto, para la glicerina, monoacetina y diacetina se obtiene una elevada repetibilidad del sistema.

En cambio, para la triacetina se obtiene un porcentaje de RSD del 20%. Este hecho puede justificarse porque la cantidad de triacetina generada es tan pequeña que el error en la detección y cuantificación por parte del FID es demasiado alto, y en consecuencia se obtiene un valor de RSD también elevado.

La prueba de repetibilidad que se ha llevado a cabo tiene un carácter más cualitativo que cuantitativo, es decir, es una forma de comprobar que aunando todos los errores propios de la manipulación de sustancias, las diferencias de tiempos y el hecho de que son reacciones complejas llevadas a cabo en dos reactores diferentes, se comprueba que se tienen unos resultados muy similares.

4.3 Estudio de la variable catalizador

La muestra de glicerina contiene inicialmente un 3.95% en peso de catalizador KOH, por lo que se prepara una muestra con un contenido en KOH del 7.90 % en masa. Siguiendo las condiciones experimentales que se detallan en el Anexo 2 Método Experimental, se obtienen los siguientes resultados.

Tabla 4.2 – Comparativa de resultados

	Glicerina	MAG	TAG	DAG	Conversión glicerina, %
Valores medios de los experimentos previos 1 y 2 No añadido catalizador	42,879	43,216	0,144	13,759	57,12
Valores medios de los experimentos previos 3 y 4 Sí añadido catalizador	13,955	40,532	4,084	40,340	86,04

La conversión de glicerina alcanzada añadiendo catalizador es de un 86,04% frente al 57,12% que se obtiene cuando no se añade catalizador. La cantidad de triacetina cuando se añade catalizador es notablemente superior y la cantidad de diacetina un 293% superior.

A partir de estos resultados se comprueba que la cantidad de catalizador añadida debe ser una variable a tener en cuenta en el diseño de experimentos ya que influye notablemente en los resultados.

4.4 Estudio de la influencia del tiempo en la reacción

4.4.1 Resultados para el seguimiento de 9 horas

En la figura 4.1 se observa la evolución a lo largo del tiempo de las diferentes especies objeto de estudio, cada punto representa la información proporcionada por cada uno de los 18 cromatogramas analizados durante el seguimiento.

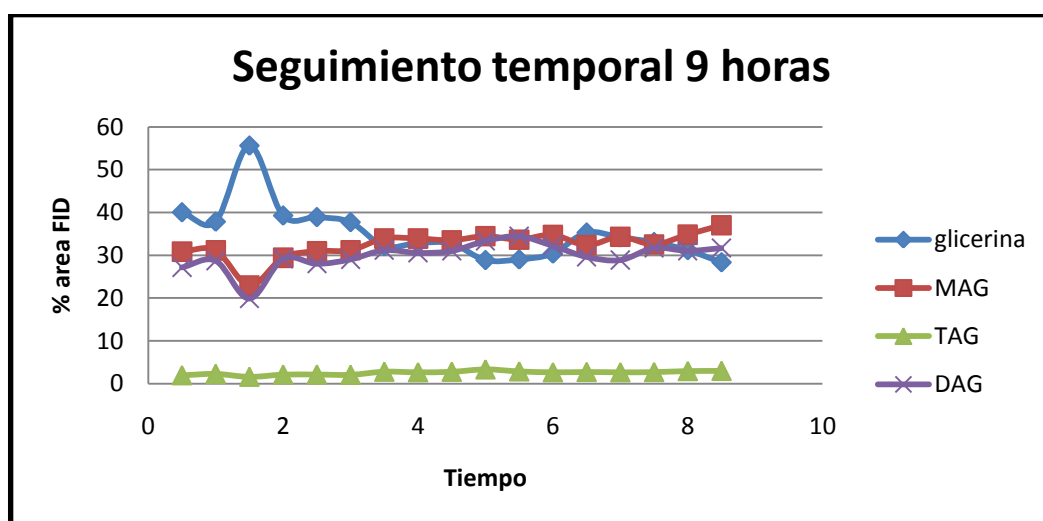


Figura 4.1 - Evolución temporal de la reacción

Se observa que a partir de la séptima muestra tomada, la composición de la mezcla reaccionante comienza a fluctuar. Si se calculan los valores de conversión de la glicerina durante el tiempo que fluctúa la reacción, se obtienen valores de conversión entre un 64,7% y un 71,6%.

Con el objetivo de tratar de obtener más información acerca de la reacción, se decidió realizar un seguimiento de la reacción durante un periodo de tiempo más largo, en concreto, 30 horas.

4.4.2 Resultados para el seguimiento de 30 horas

En la figura 4.2 se observa la evolución a lo largo del tiempo de las diferentes especies objeto de estudio, al igual que en el apartado 4.4.1, pero en este caso para un tiempo de 30 horas.

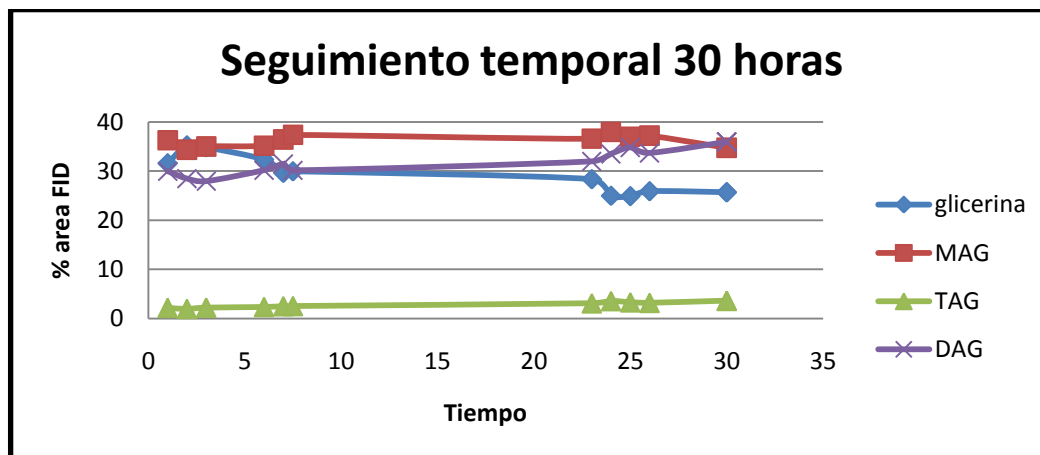


Figura 4.2 - Evolución temporal de la reacción

Después de 3 horas de reacción, la composición de la mezcla reaccionante comienza a fluctuar. El motivo de esta fluctuación muy probablemente se debe a que el método de toma de muestras en continuo que se está usando no sea el adecuado.

Por tanto, el tiempo total de reacción que se tomará para el diseño de experimentos, será aquel que presente un valor de conversión para la glicerina satisfactorio y un tiempo que permita compatibilizar el análisis de la reacción con la jornada laboral. El tiempo que se ha tomado es de 20 horas.

4.5 Análisis de influencia paramétrica ANOVA para el modelo 2^3

Tal y como se comenta en el Anexo 3 Diseño de Experimentos, a fin de determinar la influencia que tienen las variables estudiadas (cantidad de catalizador, relación molar acetato de metilo:glicerina y temperatura de reacción) se planteó un diseño de experimentos de tipo factorial 2^3 . En este apartado se muestran los resultados derivados de realizar el análisis ANOVA a los datos obtenidos experimentalmente. Tras el análisis se obtendrá un modelo empírico que permitirá para la variable respuesta analizada, conversión de glicerina, determinar la influencia que tiene cada uno de los factores en dicha variable, para un análisis de los datos más detallado consúltase el Anexo 4 Resultados.

Los resultados correspondientes para la conversión de glicerina del diseño de experimentos 2^3 se muestran en la tabla 4.3. Se sigue la siguiente nomenclatura:

- **Variable A:** Temperatura de reacción
- **Variable B:** Relación molar acetato de metilo:glicerina
- **Variable C:** Cantidad de catalizador KOH añadido en % en masa respecto al peso de glicerina

Tabla 4.3 – Resultados del modelo 2³

Run	Temperatura, °C	Relación molar, AcMe : glicerina	Cantidad de KOH, %	Conversión de glicerina, %
1	57.00	12.00	5.00	82.21
2	48.50	9.00	2.50	81.77
3	48.50	9.00	2.50	82.51
4	40.00	6.00	0.00	40.79
5	40.00	12.00	5.00	79.15
6	57.00	12.00	0.00	71.66
7	40.00	12.00	0.00	42.20
8	48.50	9.00	2.50	71.32
9	48.50	9.00	2.50	76.78
10	57.00	6.00	5.00	69.63
11	40.00	6.00	5.00	62.25
12	57.00	6.00	0.00	71.89

En la tabla 4.4 se muestran los datos del análisis de la varianza.

Tabla 4.4 – ANOVA para el modelo 2³

Fuente	F-value	p-value	Efecto
Modelo	9.16	0.0479	significativo
A-temperatura	23.46	0.0168	significativo
B-relación molar	4.37	0.1277	no significativo
C-catalizador	20.71	0.0199	significativo
AB	0.16	0.7121	no significativo
AC	11.69	0.0419	significativo
BC	3.72	0.1493	no significativo
ABC	0.034	0.8664	no significativo
Curvatura	17.09	0.0257	significativo

F-value, corresponde al valor que proporciona el test de Fischer para la comparación de los estimadores de varianza. Por otro lado, p-value está definido como la probabilidad de obtener un resultado al menos tan extremo como el que realmente se ha obtenido, suponiendo que la hipótesis nula es cierta. Para ampliar esta información, consúltese el Anexo 3 Diseño de Experimentos.

A partir de los datos obtenidos del análisis ANOVA se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El valor F-value para el modelo de 9,16 implica que el modelo es significativo. Esto implica que el 95,53% de la variabilidad de los resultados está explicada por el modelo. El resto de la variabilidad se explica mediante efectos aleatorios que no son identificables. El valor de 95,53% corresponde con el valor de R^2 .

- Valores de *p-value* menores que 0,0500 indican que los terminos del modelo son significativos. En este caso, los terminos **A temperatura**, **C catalizador** y **AC la combinación de temperatura y catalizador**, son terminos pertenecientes al modelo significativos. Por otro lado, valores de *p-value* mayores que 0,1000 indican que los terminos del modelo no son significativos, en este caso se comprueba que los terminos B relación molar, AB combinación

de temperatura y relación molar, BC combinación de relación molar y catalizador y ABC combinación de la tres variables, son no significativos.

El hecho de que un factor tenga una influencia significativa implica que la variabilidad de los resultados obtenidos no se puede atribuir a los errores aleatorios, si no que se debe a la variación de los distintos factores. También se ha comprobado que aparecen interacciones entre distintos factores, físicamente una interacción indica que el cambio en la respuesta obtenida al modificar un factor depende del nivel al que esté otro de los factores experimentales.

- El valor *F-value* para la curvatura de 17,09 implica que hay curvatura de manera significativa. A continuación se explica qué implicaciones tiene este resultado.

Los diseños factoriales completos 2^k únicamente permiten obtener modelos empíricos lineales, la existencia de curvatura indica que el modelo lineal no es adecuado y que es necesario ampliar el diseño experimental con nuevos niveles. Es decir, se ha de aumentar el número de experimentos para intentar modelar la curvatura.

Por tanto, el modelo 2^3 ha de ser optimizado mediante métodos de superficie de respuesta, RSM *Response Surface Methods* y obtener un diseño compuesto central, CCD *Central Composite Design*. La ventaja derivada de la utilización de estas técnicas es la obtención de un mapa de respuesta reproducido en 3-D que permite detectar la zona de máximo rendimiento del proceso, es decir, en qué condiciones se obtiene el valor máximo para la conversión de glicerina.

4.6 Análisis de influencia paramétrica ANOVA para el diseño compuesto central

En este apartado se muestran los resultados obtenidos al realizar el análisis ANOVA al diseño compuesto central, es decir, al modelo completo una vez aumentado, para un análisis de los datos más detallado consúltase el Anexo 4 Resultados.

Los resultados correspondientes para la conversión de glicerina del diseño CCD se muestran en la tabla 4.5. La nomenclatura que se sigue es la misma que en apartado 4.5.

Tabla 4.5 – Resultados para el modelo CCD

Run	Temperatura, °C	Relación molar, AcMe:glicerina	Cantidad de KOH, %	Conversión de glicerina, %
1	57.00	12.00	5.00	82.21
2	48.50	9.00	2.50	81.77
3	48.50	9.00	2.50	82.51
4	40.00	6.00	0.00	40.79
5	40.00	12.00	5.00	79.15
6	57.00	12.00	0.00	71.66
7	40.00	12.00	0.00	42.20
8	48.50	9.00	2.50	71.32
9	48.50	9.00	2.50	76.78
10	57.00	6.00	5.00	69.63
11	40.00	6.00	5.00	62.25
12	57.00	6.00	0.00	71.89
13	40.00	9.00	2.50	88.32
14	57.00	9.00	2.50	89.00
15	48.50	6.00	2.50	86.96
16	48.50	12.00	2.50	94.16
17	48.50	9.00	0.00	53.19
18	48.50	9.00	5.00	87.99
19	48.50	9.00	2.50	87.95
20	48.50	9.00	2.50	92.17
21	48.50	9.00	2.50	91.36
22	48.50	9.00	2.50	86.11

En la tabla 4.6 se muestran los datos del análisis de la varianza.

Tabla 4.6 – ANOVA para el modelo CCD

Fuente	F-value	p-value	Efecto
Modelo	10.63	0.0003	significativo
A-temperatura	15.68	0.0022	significativo
B-relación molar	4.37	0.0605	no significativo
C-catalizador	31.44	0.0002	significativo
AB	0.14	0.7203	no significativo
AC	9.58	0.0102	significativo
BC	3.05	0.1085	no significativo
A^2	0.061	0.8100	no significativo
B^2	0.62	0.4461	no significativo
C^2	24.36	0.0004	significativo
Lack of fit	2.92	0.1122	no significativo
Otros términos	Valor		
R-squared	0.8969		
Adeq precision	13.982		

A partir de los datos obtenidos del análisis ANOVA se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El valor *F-value* para el modelo de 10,63 implica que el modelo es significativo. Esto implica que el 89,69% de la variabilidad de los resultados está explicada por el modelo. El resto de la variabilidad se explica mediante efectos aleatorios que no son identificables.

- Valores de *p-value* para los factores menores de 0,05 indican que los términos del modelo son significativos. En este caso: **A temperatura, C catalizador, AC combinación de temperatura y catalizador y C² catalizador²**, son términos significativos del modelo.

- El valor *F-value* para la falta de ajuste, *Lack of fit*, de 2,92 implica que no es significativa respecto al error puro. El hecho de que la falta de ajuste no sea significativa es positivo, ya que indica una buena capacidad predictiva del modelo.

- El valor de *Adeq precisión* que representa la relación entre señal y ruido, es adecuado que tenga un valor mayor de 4. En este caso tiene un valor de 13,892 indicando así una señal adecuada.

- El valor de *R-squared*, R² es de 0,8969. Este valor de regresión resulta satisfactorio [112].

4.6.1 Ecuación del modelo

A continuación se presenta la ecuación del modelo, se trata de una ecuación matemática que predice la respuesta. La ecuación en términos codificados es la siguiente:

$$\text{conversión glicerina} = 84,16 + 7,17 * A + 3,79 * B + 10,15 * C - 6,27 * A * C - 15,29 * C^2$$

Ecuación 4.1 – Ecuación del modelo codificada

Donde:

A, temperatura en °C

B, relación molar acetato de metilo:glicerina

C, cantidad de catalizador KOH añadido en % en masa respecto al peso de glicerina

El valor de la ordenada en el origen 84,16 corresponde con la media de la conversión de glicerina de todos los resultados experimentales. Observando los coeficientes de la ecuación, se comprueba que los factores de mayor impacto son A temperatura, C catalizador, AC combinación de temperatura y catalizador y C² catalizador², confirmando que éstos, son términos significativos del modelo.

4.6.2 Mapa de superficie de respuesta

En este apartado se genera un mapa de respuesta en 3-D. El gráfico 4.3 mostrado a continuación muestra temperatura frente a cantidad de catalizador añadido para una valor de relación molar acetato de metilo:glicerina, 12:1.

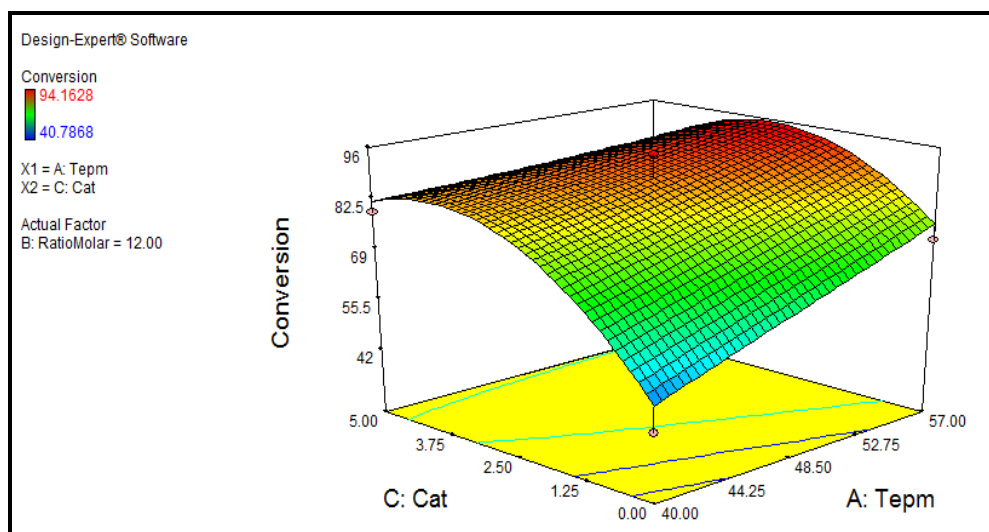


Figura 4.3 - Mapa de respuesta para un valor de B igual a 12:1

Haciendo uso de las herramientas de optimización que proporciona el software Design Expert®, el máximo valor para la variable respuesta conversión se da en:

Tabla 4.7 – Valores óptimos

	Temperatura, °C	Relación molar AcMe:glicerina	Catalizador añadido KOH, % peso
Condiciones óptimas	56,86	11,92 : 1	3,09%

Las condiciones experimentales mostradas en la tabla 4.7 permiten obtener un **94,99%** para la variable respuesta, conversión de glicerina.

Para concluir y tras la elaboración del estudio llevado a cabo, se puede afirmar que los métodos RSM resultan ser métodos adecuados para optimizar las condiciones de operación de la reacción de transesterificación de glicerina, con el objetivo final de aumentar la conversión de glicerina.

5. Evaluación económica

Una vez comprobado que técnicamente existen unos resultados prometedores para la reacción de glicerina procedente de la producción de biodiesel, resulta interesante estudiar la rentabilidad de la integración de una línea de valorización de glicerina en una planta productora de biodiesel de capacidad media (100,000 toneladas/año).

El diagrama de flujo realizado con el software Aspen Hysys® en el que se basa esta evaluación económica ha sido llevado a cabo dentro de la misma línea de investigación en la que se enmarca este proyecto. Este diagrama se muestra en el Anexo 5 Evaluación Económica.

Para la determinación del comportamiento financiero del proyecto, se analizan los diferentes componentes involucrados en la inversión inicial, se fijan los ingresos que se generan y se establecen los costes de operación para finalmente evaluar la inversión mediante indicadores financieros. A continuación se resumen los resultados que arroja la evaluación económica, si se desea una descripción más amplia del cálculo, consúltase el Anexo 5 Evaluación Económica.

- Tras una revisión bibliográfica en busca de los costes de los equipos de proceso necesarios, se han tomado como referencia las estimaciones realizadas por J.M Marchetti y por Shie [113-115], determinando finalmente que la inversión inicial es de 1.881.789 €
- El Valor Actual Neto, VAN tiene un valor de 5.465.869,90 €, según este indicador financiero, el proyecto es rentable.
- El Tasa Interna Rentabilidad, TIR tiene un valor de 67,35%, la inversión es aconsejable ya que el TIR resultante es superior a la tasa exigida por el inversor, la cual se ha considerado como un 10%.
- El ratio Coste Beneficio, BC tiene un valor de 2,90 por lo que los ingresos son mayores que los costes y el proyecto resulta aconsejable.

5.2 Análisis de sensibilidad

Los criterios de evaluación mencionados hasta ahora solamente están indicando uno de los posibles escenarios del proyecto. Por lo tanto, la decisión de invertir o no en este proyecto no debería basarse solamente en el cálculo de los índices financieros VAN, TIR y BC, sino en la comprensión del origen de la rentabilidad del proyecto y del posible cambio en las variables estimadas.

Es por esta razón, por la que se lleva a cabo un análisis de sensibilidad. La finalidad de este análisis consiste en mejorar la calidad de la información para que el inversor tenga una herramienta adicional para decidir si invierte o no.

A continuación, se evalúa la influencia de la variable precio de compra de acetato de metilo, AcMe. Se trata de un análisis unidimensional, ya que se estudia el efecto de una variable manteniendo las demás constantes.

Tabla 5.1 – Análisis de sensibilidad precio de compra de AcMe

Precio AcMe €/ litro	Precio AcMe €/ tonelada	VAN €
12,5	13440,86	201452564,9
13	13978,49	5465869,89
13,5	14516,12	-190520825,06
14	15053,76	-386507520,02

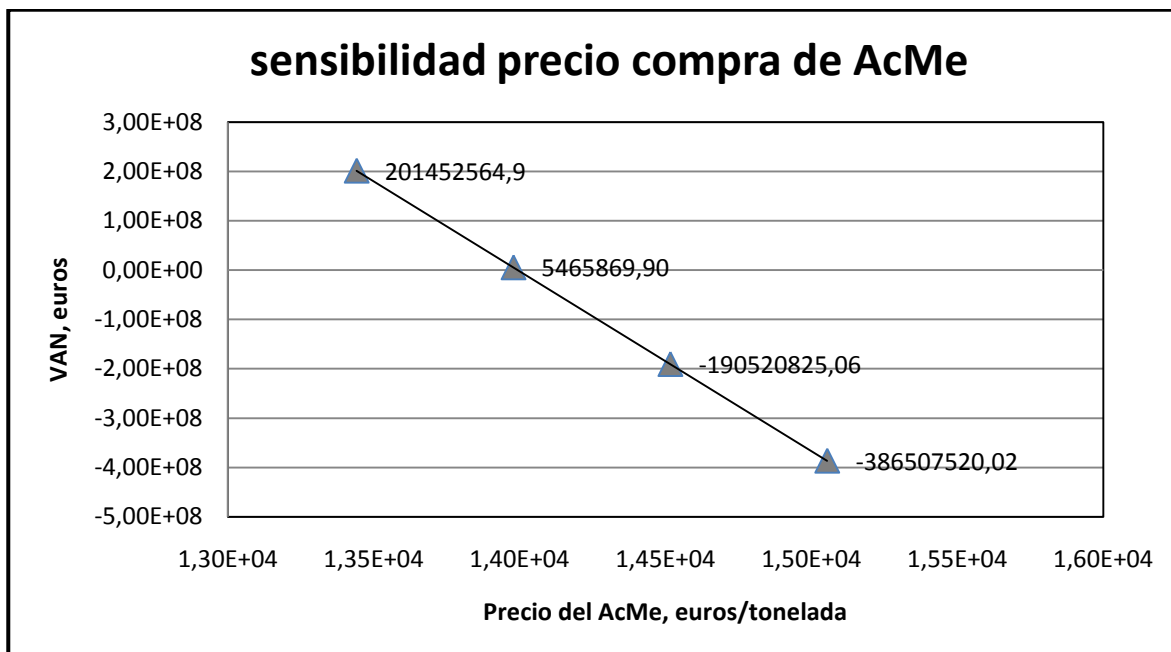


Figura 5.2 - Análisis de sensibilidad precio de compra de AcMe

Tal y como se observa en la figura 5.2, el VAN del proyecto se hace cero cuando el precio del reactivo AcMe es de 13.989,24 €/tonelada. Es decir, que el proyecto no es rentable si el precio del reactivo AcMe es mayor que 13.989,24 €/tonelada. Esta variable es la más crítica del proyecto ya que con un aumento de 10,75 €/tonelada sobre el precio estimado en el precio de compra, el proyecto deja de ser rentable.

Por otro lado, tras el análisis pertinente, el precio de venta de la mezcla mag+dag también se ha determinado como otra variable crítica del proyecto. Si el precio de venta por tonelada de esta mezcla baja más de 140,96 € sobre el precio estimado, el proyecto deja de ser rentable. Para un análisis de sensibilidad más detallado, consúltase en Anexo 5 Evaluación Económica.

Para finalizar, de acuerdo a los distintos análisis de sensibilidad, se observa que existen altas probabilidades de que el proyecto resulte con VAN negativo. Este hecho provoca que este proyecto sea una inversión de alto riesgo.

6. Conclusiones

A partir del análisis de los resultados experimentales obtenidos y las discusiones comentadas se puede concluir que:

- Respecto a los experimentos que se han llevado a cabo de manera previa al estudio de la reacción de transesterificación de glicerina, se pueden extraer varias conclusiones. Primero, la planta experimental de la que se dispone permite obtener resultados repetitivos para la reacción de transesterificación de glicerina y segundo, queda comprobado que la cantidad de catalizador añadida debe ser una variable a tener en cuenta en el diseño de experimentos ya que influye notablemente en el valor de la variable respuesta, conversión de glicerina.
- Tras el análisis de influencia paramétrica, ANOVA, a los datos obtenidos experimentalmente se obtiene un modelo empírico que permite determinar la influencia que tiene cada uno de los factores analizados en la variable conversión de glicerina. Este análisis se resume en la ecuación del modelo. Además, gracias a las herramientas de optimización que proporciona el software Design Expert®, se ha conseguido determinar la zona de máximo rendimiento del proceso en la que la conversión de glicerina es máxima.
- La evaluación económica arroja unos resultados favorables en todos los indicadores financieros calculados: VAN, TIR y BC. Pero, para tomar la decisión de invertir o no en el proyecto, se ha de tener en cuenta que la rentabilidad del mismo es altamente sensible al precio de venta de la mezcla mag+dag y al precio de compra del reactivo acetato de metilo, haciendo que la inversión sea de alto riesgo.

7. Trabajos futuros

A continuación se sugieren diferentes ideas a consolidar en el desarrollo de futuros trabajos relacionados con el presente proyecto:

- Comprobada la influencia que ejerce la cantidad de catalizador en el valor de conversión de glicerina, se propone estudiar el efecto de la adición de otros tipos de catalizadores.
- Desarrollar un método eficaz de toma de muestras que permita realizar un control temporal exhaustivo de la reacción.
- Trabajar en la mejora del método analítico que se usa para la determinación de glicerina y acetatos, con el fin de conseguir una cuantificación más exacta de los compuestos objeto de estudio.
- El diseño de experimentos ha incluido las variables de estudio que se han considerado de gran importancia en el proceso productivo. A partir de este estudio inicial, se propone la consideración de otras variables para intentar obtener nuevas relaciones que afecten al proceso.
- La evaluación económica que se desarrolla en el presente proyecto se presenta como una primera aproximación que analiza la factibilidad económica de la instalación de una línea de valorización de glicerina en una planta ya existente productora de biodiesel. Se aconseja, por tanto, llevar a cabo una evaluación económica de manera más exhaustiva para obtener un análisis que corresponda de manera fidedigna con la realidad.

ANEXOS

ÍNDICE

1. Anexo 1: Antecedentes	45
1.1 Antecedentes históricos	45
1.2 Biodiesel	45
1.2.1 Definición de biodiesel	45
1.2.2 Propiedades de biodiesel	46
1.3 Panorama internacional	48
1.4 Marco medioambiental	50
1.5 Marco legal	53
1.6 Marco productivo	54
1.6.1 Producción de biodiesel en España	54
1.6.2 Producción de biodiesel en Europa	57
1.7 Perspectivas para el mercado del biodiesel	60
1.7.1 Mercado europeo	60
1.7.2 Mercado español	61
1.8 Proceso de producción del biodiesel	61
1.8.1 Materias primas	61
1.8.2 Pre tratamiento de la materia prima	62
1.8.3 Reacción de transesterificación	63
1.8.4 Nuevos procesos productivos de biodiesel	66
1.9 Valorización de la glicerina	67
1.9.1 Saturación del mercado de la glicerina	67
1.9.2 Búsqueda de nuevas aplicaciones para la glicerina	69
1.9.3 Reacción de transesterificación de glicerina	71
2. Anexo 2: Método experimental	75
2.1 Obtención de la materia prima	75
2.1.1 Descripción de la instalación experimental	75
2.1.2 Materias primas para la elaboración de la glicerina	76
2.1.3 Reactivos	76
2.1.4 Descripción del procedimiento experimental	76
2.2 Reacción de transesterificación de glicerina	79
2.2.1 Descripción de la instalación experimental	79
2.2.2 Materias primas	80
2.2.3 Reactivos	80
2.2.4 Descripción del procedimiento experimental	81
2.3 Diseño de experimentos para la reacción de transesterificación de glicerina	86
2.3.1 Metodología de trabajo	86
2.3.2 Influencia paramétrica	88
2.4 Métodos de análisis	89
2.4.1 Cromatografía	89
2.4.2 Función de calibración	91
3. Anexo 3: Diseño de experimentos	95
3.1 Introducción	95
3.2 Diseño de experimentos, DOE	95
3.3 Análisis de la varianza, ANOVA	96
3.4 Contraste de significación	96
4. Anexo 4: Resultados	103
4.1 Determinación de la cantidad de KOH presente en la glicerina	103
4.2 Estudio de la repetibilidad del sistema	104
4.3 Estudio de la variable catalizador	105
4.4 Seguimiento temporal de la reacción durante 9 y 30 horas	106

4.4.1	Resultados para el seguimiento de 9 horas	106
4.4.2	Resultados para el seguimiento de 30 horas	107
4.5	Análisis ANOVA para el modelo 2 ³	108
4.5.1	Estudio de la variable respuesta: conversión de glicerina	108
4.6	Aumento del modelo 2 ³	113
4.6.1	Diseño compuesto central	114
4.7	Análisis ANOVA para el diseño compuesto central	115
4.7.1	Estudio de la variable respuesta: conversión de glicerina	115
5.	Anexo 5: Evaluación económica	127
5.1	Hipótesis de cálculo	127
5.2	Inversión inicial	127
5.3	Ingresos	129
5.4	Costes	130
5.5	Estimación de los flujos de caja	131
5.6	Indicadores financieros	131
5.6.1	Cálculo del VAN	131
5.6.2	Cálculo del TIR	132
5.6.3	Cálculo del BC	132
5.7	Análisis de sensibilidad	132
5.7.1	Análisis de sensibilidad para el precio de venta de la mezcla mag+dag	132
5.7.2	Análisis de sensibilidad para el precio del reactivo Acetato de Metilo	133
5.8	Síntesis de resultados	134
6.	Anexo 6: Bibliografía	136

ANEXO 1:

ANTECEDENTES

Anexo 1: Antecedentes

En este primer capítulo se realiza una introducción al tema del proyecto. En primer lugar se van a describir los antecedentes históricos sobre biocarburantes, y se definirá el concepto de biodiesel así como sus propiedades químicas y físicas más destacables. También se tratará de dar una visión general del panorama actual de la industrial del biodiesel.

1.1 Antecedentes históricos

La idea de usar aceites vegetales como combustible para los motores data de 1895, cuando el *Dr. Rudolf Diesel* desarrolló su primer modelo de motor. Diesel ensayó con diversos combustibles incluyendo aceites vegetales. En la demostración de su motor, en la Exposición Mundial de París en 1900, Diesel utilizó aceite de cacahuete.

En 1912 afirmaría que *“el uso de los aceites vegetales como combustibles para los motores puede parecer insignificante hoy en día, pero con el transcurso del tiempo puede ser tan importante como los derivados del petróleo y el carbón en la actualidad”* [6].

En 1937 se concede la primera patente a un combustible obtenido a partir de aceites vegetales (aceite de palma), a *G. Chavanne*, en Bélgica. El bajo precio que por entonces tenía el petróleo hizo que el biodiesel no tuviera un gran desarrollo en el mercado.

Hoy, un siglo después, se consumen diariamente 83,7 millones de barriles de petróleo y las estimaciones indican que esta cifra alcanzará los 112 millones diarios en 2020 [7].

Cada año se utiliza una cantidad de petróleo cuatro veces superior a la que se descubre, [8] por lo que desarrollar soluciones alternativas no es sólo una cuestión ambiental, sino también una necesidad estratégica para el futuro.

1.2 Biodiesel

1.2.1 Definición de biodiesel

Estrictamente hablando, el término biodiesel se refiere de forma exclusiva a los ésteres metílicos o etílicos producidos a partir de un aceite vegetal o materia prima animal, y que cumpla la norma UNE-EN-14214 [9].

Los ésteres más utilizados son los de metanol y etanol (obtenidos a partir de la transesterificación de cualquier tipo de aceites vegetales o grasas animales o de la esterificación de los ácidos grasos) debido a su bajo coste, y sus ventajas químicas y físicas.

El biodiesel debe cumplir unas especificaciones que garanticen la calidad del producto. Además, debe cumplir los requisitos para los combustibles minerales de automoción y que se encuentran recogidas en la norma europea EN-590 [ED].

Estos requerimientos específicos, y los métodos de control para la comercialización y distribución de biodiesel para su utilización en motores diesel con 100% de concentración, se encuentran recogidos en la norma UNE-EN 14214, transcrita a la legislación española en el RD 398/1996 [RD398, 1996] y el RD 1728/1999 [RD1728, 1999] en concordancia con la Directiva Europea 98/70/CE.

1.2.2 Propiedades del biodiesel

Los ésteres metílicos que conforman el biodiesel, poseen unas características físicas o fisicoquímicas similares al gasóleo. Esto permite mezclarlos con gasóleo en cualquier proporción, y usarlos en los vehículos diesel convencionales sin realizar modificaciones de gran importancia en el diseño del motor [10].

En la tabla 1.1 se observa una comparativa de las principales propiedades físico – químicas entre el gasóleo y varios tipos de aceites y biodiesel [15].

Tabla 1.1 - Comparativa propiedades gasóleo – aceite – biodiesel

Propiedad	Gasóleo	Aceite de girasol	Metil éster de girasol	Aceite de colza	Metil éster de colza
Densidad (15°C; kg/L)	0,84	0,92	0,89	0,9	0,883
Viscosidad cinemática (37,8°C;mm ² /s)	3,2	35	4,2	39	4,8
Número de cetano	45-50	33	47-51	35-40	52
Entalpía de combustión (MJ/kg)	44	39,5	40	-	40
Punto de enturbiamiento (°C)	0 - (+3)	-6,6	3	-	-3
Azufre (%peso)	0,3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Residuo de carbón (%peso)	0,2	0,42	0,05	-	-
Punto de destello (°C)	63	215	183	200	153

En general, el biodiesel presenta un poder calorífico ligeramente inferior al del gasóleo fósil, aproximadamente un 10% dependiendo del aceite que se use como materia prima.

Su viscosidad cinemática es ligeramente superior a la del gasóleo y su densidad no difiere de forma considerable. Además, presenta un punto de destello (130-190 °C) muy superior al del gasóleo convencional (60-80 °C) lo que lo hace un combustible mucho más seguro para su transporte y almacenamiento.

También posee un índice de cetano ligeramente mayor al del gasóleo indicando así una mayor calidad de combustible, un mayor poder de lubricación. Además resulta ser un combustible menos tóxico, ya que contiene menor porcentaje en peso de azufre y de residuo carbonoso.

Tal y como se ha mencionado en el apartado anterior, el biodiesel ha de cumplir una serie de especificaciones para poder ser usado como combustible y garantizar así la calidad del producto.

En la tabla 1.2 se describen las especificaciones que figuran en la norma UNE-EN 14214 [15]:

Tabla 1.2 - Especificaciones norma UNE – EN 14214

Propiedad	Unidad	Especificaciones	
		UNE-EN 14214-03	A.S.T.M D 6751 -02
Contenido de ésteres	% masa	Mín. 96,5	-----
Densidad a 15 °C	g/cm ³	0,86 – 0,90	-----
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,50 – 5,00	1,90 – 6,00
Punto de destello	°C	Mín. 120	Mín. 130
Punto de obstrucción de filtro frío (P.O.F.F)	°C verano	Máx. 0	-----
	°C invierno	Máx. -20	-----
Azufre total	% masa	Máx. 0,001	Máx. 0,05
Res. carbonoso Conradson 100%	% masa	Máx. 0,05	Máx. 0,05
Número de cetano	-----	Mín. 51	Mín. 47
Contenido en cenizas	% masa	Máx. 0,03	Máx. 0,02
Contenido en agua	mg/kg.	Máx. 500	-----
Agua y sedimentos	% volumen	-	Máx. 0,05
Corrosión al cobre (3h/50 °C)	Grado de Corrosión	Máx. 1	Máx. 3
Estabilidad a la oxidación	horas	Mín. 6	-----
Índice de acidez	mg KOH/g	Máx. 0,50	Máx. 0,80
Contenido en metanol	% masa	Máx. 0,20	-----
Contenido en monoglicéridos	% masa	Máx. 0,80	-----
Contenido en diglicéridos	% masa	Máx. 0,20	-----
Contenido en triglicéridos	% masa	Máx. 0,20	-----
Glicerol libre	% masa	Máx. 0,02	Máx. 0,02
Glicerol ocluido	% masa	Máx. 0,23	-----
Glicerol total	% masa	Máx. 0,25	Máx. 0,24
Índice de yodo	-----	Máx. 120	-----
Fósforo	ppm.	Máx. 10	Máx. 10
Sales Metálicas (Na+K)	mg/kg.	Máx. 5	-
Metales del grupo II(Ca+Mg)	mg/kg	Máx. 5	-

Las propiedades más importantes de las descritas en la tabla anterior para la calidad del biodiesel son las siguientes:

• **Densidad a 15°C:**

La densidad de los ésteres metílicos depende principalmente de la materia prima que se utilice en la transesterificación para su obtención. Suele tomar valores entre 0,86-0,88 g/cm³, que son bastante próximos a los del gasóleo [14].

• **Viscosidad a 40 °C**

La viscosidad cinemática de un carburante es una propiedad que afecta directamente al funcionamiento de los sistemas de inyección. Si es demasiado baja, los inyectores se encuentran sometidos a un mayor desgaste de los cojinetes por falta de lubricación, por otro lado, si la viscosidad es demasiado alta los inyectores sufren una gran presión lo que provoca una mala atomización del combustible [12].

El alto valor de viscosidad que presentan los aceites es la principal razón por la que los aceites no puedan usarse directamente como combustibles; la transesterificación de los aceites con metanol hace que se reduzca notablemente el valor de la viscosidad.

• **Punto de destello:**

El punto de destello depende de la volatilidad de las sustancias. Temperaturas de inflamación y combustión altas son propias de hidrocarburos poco volátiles. Este es uno de los

aspectos en el que el biodiesel da menos prestaciones, ya que podría presentar problemas en el arranque en frío [13].

Por otro lado, si la temperatura de destello es mayor esto representa una ventaja en cuanto a la seguridad en su transporte y manipulación.

- **Contenido en agua:**

El biodiesel tiene comportamiento higroscópico, por lo que absorbe pequeñas cantidades de agua. Un excesivo contenido en agua puede provocar problemas en el motor.

- **Índice de cetano:**

El índice de cetano es la capacidad de auto ignición que presenta un combustible cuando se comprime en presencia de oxígeno. Si el valor de este parámetro es elevado el motor es capaz de arrancar incluso a temperaturas bajas, permitiendo una combustión más suave y regular. Esto supone un mayor rendimiento del motor y una disminución de la contaminación en los gases de salida [14].

El índice de cetano de los ésteres es unas 10 unidades más alto que el gasóleo, por lo que presenta las ventajas descritas.

- **Índice de Yodo:**

Este parámetro mide el grado de insaturaciones del biodiesel, por lo que dependerá de la materia prima. Su valor, está relacionado con la tendencia del biodiesel a oxidarse y su temperatura de fusión [14].

- **Propiedades frías**

La tendencia de los combustibles diesel a formar cristales y perder su capacidad de flujo se suele cuantificar mediante una serie de parámetros experimentales, los cuales se conocen comúnmente con el nombre de propiedades frías. Estos parámetros son: el punto de nube *cloud point*, el punto de fluidez *pour point*, el punto de obstrucción de filtros en frío *cold filter plugging point* y la prueba de flujo a baja temperatura *low temperatura flow test*. Desde los inicios de la industria del biodiesel en los años ochenta, la industria ha manifestado su preocupación por los valores deficientes que muestran estos parámetros. Aún los tipos de biodiesel más insaturados presentan un desempeño a bajas temperaturas muy inferior al del combustible diesel convencional.

1.3 Panorama internacional

La producción de biocombustibles a nivel mundial ha crecido exponencialmente en los últimos años. Su desarrollo ha estado ligado a la subida del precio del petróleo, a las políticas de promoción adoptadas por los distintos países, y a la creciente concienciación social desarrollada en torno al cuidado medioambiental [20].

El mundo apuesta actualmente por el biodiesel y por el bioetanol como alternativa a los combustibles de origen fósil dado que ambos proceden de fuentes renovables y permiten reducir, de modo significativo, las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera.

El continente americano concentra más del 95% de la producción mundial de bioetanol, mientras que la producción de biodiesel procede principalmente de la Unión Europea. Según el Departamento de Biocarburantes del Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), en los últimos 9 años, la producción mundial de biodiesel se ha multiplicado por 10 hasta alcanzar los 15.000 millones de litros al año en 2009. Por su parte, la producción de bioetanol también ha aumentado significativamente, pasando de menos de 20.000 millones de litros al año en 2000 hasta 90.000 millones en 2009.

La mayor parte de este crecimiento se está produciendo principalmente en Estados Unidos, Brasil y Alemania que aglutinan más de la mitad de la producción de biodiesel y más de las tres cuartas partes de la producción de bioetanol.

Según los expertos, en los próximos años el sector de los biocombustibles seguirá expandiéndose pero a un ritmo diferente. Las previsiones indican que el mercado mundial de bioetanol se duplicará, debido principalmente a la rápida expansión de los biocombustibles en Estados Unidos, y el de biodiesel crecerá considerablemente. Las previsiones indican que la tasa acumulativa de crecimiento anual entre 2009 y 2020 será del 10,1% (con un volumen de producción estimado de 45.291 millones de litros en 2020).

Por todo lo expuesto, el sector de los biocombustibles debería experimentar en la próxima década un crecimiento notable, sobre todo, en la Unión Europea, donde la Directiva 2009/28/CE obliga a todos los Estados miembros a que, en el año 2020, al menos el 10% de la energía final consumida en el sector de los transportes proceda de fuentes renovables [16].

La Directiva, de obligado cumplimiento para todos los miembros, matiza que este mandato no se debe lograr sólo con biocombustibles sino que abre la puerta a que se puedan utilizar otro tipo de energías renovables para conseguir una reducción efectiva de los gases de efecto invernadero en Europa. La política energética europea se ha marcado el reto de que en el año 2020 se haya alcanzado el gran objetivo global “20-20-20”: reducir en un 20% el consumo de energía primaria, reducir en un 20% las emisiones de gases de efecto invernadero y elevar al 20% la contribución de las energías renovables al consumo de energía. Por ello, considera de vital importancia incidir en el sector del transporte ya que es el principal responsable de las emisiones de CO₂ en Europa [17].

No obstante, la Directiva 2009/28/CE advierte que el desarrollo de los biocombustibles no debe hacerse de manera descontrolada. De este modo, establece que el desarrollo de la producción de biocombustibles se debe realizar con criterios de sostenibilidad, para garantizar un enfoque coherente entre las políticas energéticas y la protección medioambiental. Con el objeto de lograr una aplicación efectiva de la Directiva se condicionan las ayudas financieras a su cumplimiento, al margen de que las materias primas utilizadas se hayan cultivado dentro o fuera de la Unión Europea.

La norma entiende que los criterios de sostenibilidad establecen que la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero derivados del uso de biocombustibles debe alcanzar el 35% como mínimo.

A pesar de que los productores de combustibles de origen fósil han manifestado reticencias al desarrollo de este tipo de bioenergía, la determinación de la UE y la demanda de la sociedad [18] pronostican que el uso de las renovables en el sector de transporte es imprescindible para poder contribuir de manera efectiva a la reducción de la emisión de gases de efecto invernadero.

La competencia de los países emergentes como China e India, y otros como Estados Unidos (tres países que no han ratificado el Protocolo de Kioto y que representan el 50% de las

emisiones de CO₂) [29] sumado a la prórroga por un año del crédito fiscal de 1 dólar por galón (3,8 litros) que aprobó el Congreso de EE.UU. recientemente [19] colocan a la UE en una situación de competitividad económica desfavorable aparente.

Sin embargo, el compromiso con la sostenibilidad y la reducción de la dependencia energética, sometida a variaciones de los precios de las energías fósiles sobre lo que no tiene influencia, colocan a Europa en la senda adecuada para el desarrollo de los próximos años. El hecho de contar con un marco jurídico claro otorga a los inversores una mayor seguridad para apostar por un modelo que busca el crecimiento, preservando el medio ambiente.

1.4 Marco Medioambiental

La dependencia energética externa de la Unión Europea (UE) registra un aumento constante. La UE cubre sus necesidades energéticas en un 50 % con productos importados y, si no se hace nada, de aquí a 2020 o 2030 ese porcentaje ascenderá al 70 %.

Esa dependencia externa acarrea riesgos económicos, sociales, ecológicos y físicos para la UE. Las importaciones energéticas representan el 6 % de las importaciones totales y, desde el punto de vista geopolítico, el 45 % de las importaciones de petróleo proceden de Oriente Medio, y el 40 % de las importaciones de gas natural, de Rusia.

Pero la UE no dispone aún de todos los medios necesarios para influir en el mercado internacional. Esta vulnerabilidad resultó patente durante la acusada alza de los precios del petróleo desde finales del año 2000 [22].

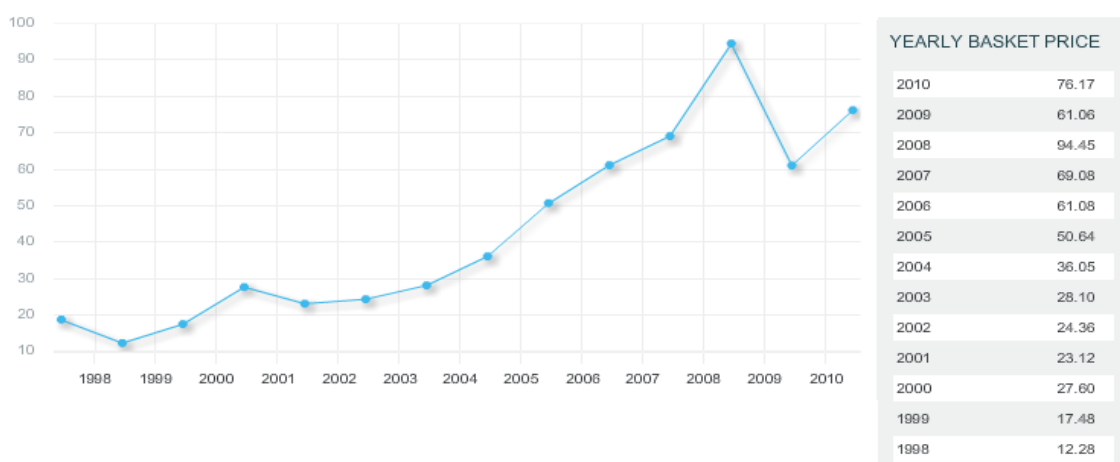


Figura 1.1 – Evolución del precio del petróleo

Una solución propuesta en el Libro Verde [24] para afrontar este problema consiste en elaborar una estrategia de seguridad del abastecimiento energético destinada a reducir los riesgos de esta dependencia externa.

El Libro Verde considera que el objetivo principal de una estrategia energética debe ser garantizar, para el bienestar de los ciudadanos y el buen funcionamiento de la economía, la disponibilidad física y constante de los productos energéticos en el mercado a un precio asequible para todos los consumidores, teniendo en cuenta las preocupaciones ecológicas y con la perspectiva de lograr un desarrollo sostenible.

La UE se basa fundamentalmente en los combustibles fósiles, como el petróleo. Es preciso actuar para solucionar este problema [23].

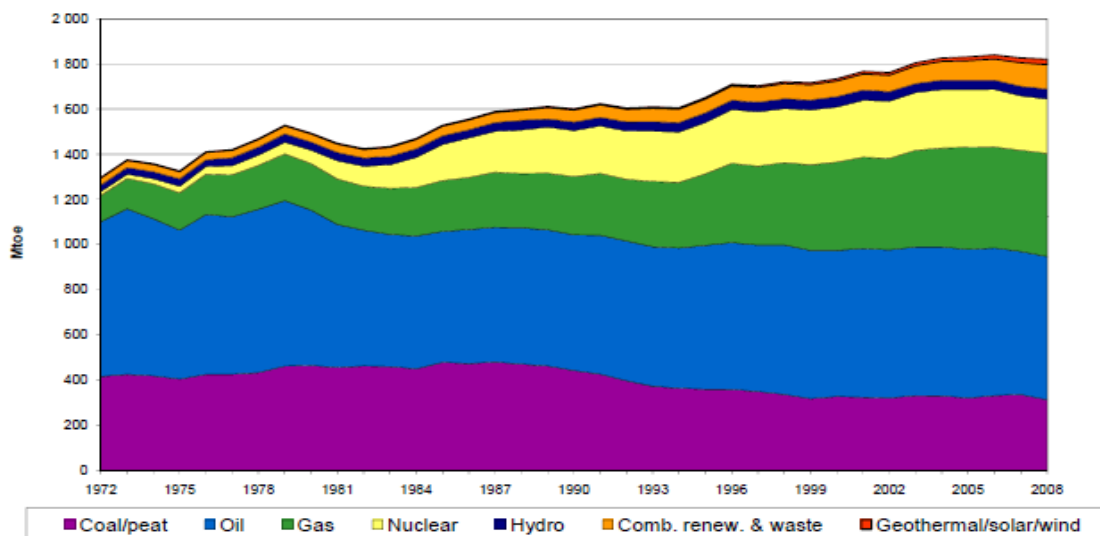


Figura 1.2 – Consumo total de energía en UE

Atendiendo al sector del transporte, aproximadamente un 98% de la energía consumida actualmente procede de combustibles fósiles. Este sector influye de forma decisiva tanto en el consumo imparable de recursos como en la contaminación del Medio Ambiente emitiendo grandes cantidades de SO_2 , CO , CO_2 y NO_x .

La figura 1.3 muestra el porcentaje de consumo energético mundial por sectores, se observa como el sector del transporte alcanza un considerable 20% del consumo total de energía mundial [25].

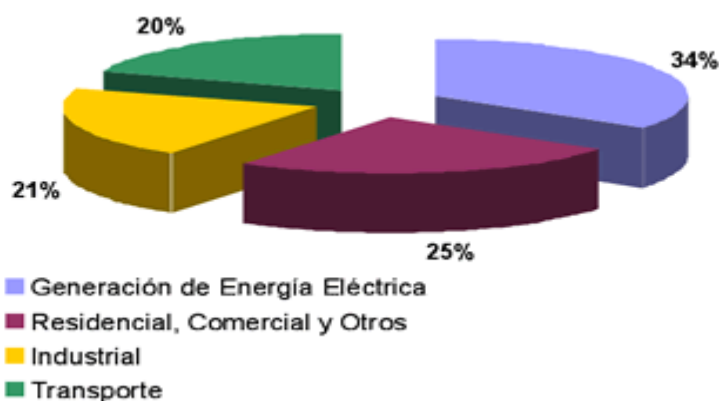


Figura 1.3 – Porcentaje consumo energético mundial

A partir de los párrafos anteriores, se puede extraer la conclusión de que una actuación sobre el sector del transporte mediante el incremento de la utilización del biodiesel, repercutiría positivamente en la reducción de las emisiones de gases contaminantes, minimizando la contribución al calentamiento global por la producción continuada de dióxido de carbono de origen fósil.

En la figura 1.4 se puede observar una comparativa de la contaminación generada por el diesel tradicional y el biodiesel B100. Resulta sencillo comprobar la reducción de emisiones de gases contaminantes que supone el uso de biodiesel como combustible alternativo [26].

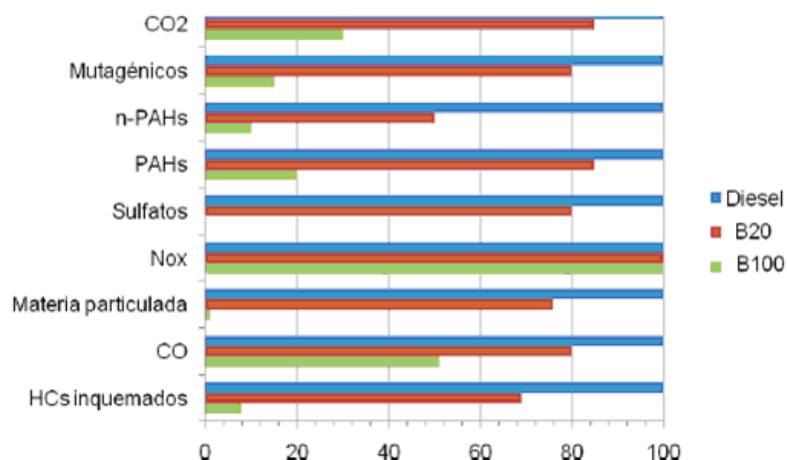


Figura 1.4 – Comparativa de emisiones, porcentaje

A continuación se explica con más detalle la causa de la reducción en las emisiones de cada contaminante al emplear el biodiesel como combustible alternativo:

- **Monóxido de carbono e hidrocarburos inquemados (HC)**

Debido a la presencia de mayor cantidad de átomos de oxígeno por volumen en la molécula del biodiesel por ser un ester, la combustión que tiene lugar produce reducciones importantes en cuanto a emisiones de CO (del orden del 50 %) y de HC (de hasta el 90 %) cuya presencia es típica en combustiones incompletas.

- **Materia Particulada**

El uso de biodiesel presenta también significativas reducciones en la emisión de materia particulada. Además en la combustión de biodiesel se producen partículas de mayor tamaño dificultando así su entrada a las vías respiratorias y evitando los efectos nocivos que tienen estas partículas para la salud.

- **Óxidos de azufre (SOx)**

El biodiesel no produce emisión de SOx ya que no contiene azufre, debido a su origen vegetal. Este hecho resulta muy ventajoso ya que no se favorece con el uso de este tipo de combustibles el fenómeno conocido como lluvia ácida.

- **Hidrocarburos aromáticos**

Investigaciones realizadas han hallado una reducción en las emisiones de los gases de escape en cuanto a hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y sus nitroderivados (nPAH).

Dichos compuestos (PAH) se pueden reducir entre un 75 y 85 %, mientras que los nitroderivados (nPAH) usando biodiesel se redujeron drásticamente, con el 2-nitrofluoreno y 1-nitropireno, reducidos en un 90 % y de los restantes nPAH sólo se hallaron trazas. Esto es debido fundamentalmente a que el biodiesel no contiene hidrocarburos aromáticos [26].

- **Óxidos de Nitrógeno (NOx)**

Respecto a la producción de óxidos de Nitrógeno durante la combustión del biodiesel, éste produce un ligero incremento de concentración que resulta ser de entre un 5 y 10 %. No obstante, en algunos casos concretos no se observaron estos aumentos.

Parece deberse a la mayor presencia de oxígeno por volumen en la molécula del biodiesel, que permite al nitrógeno presente evolucionar en una mayor medida a NOx, de lo que lo haría con el gasóleo tradicional. Dado que se está hablando de un contaminante crítico, las posibles soluciones aplicables sin necesidad de modificar el motor se resumirían en el uso de un catalizador para eliminar este contaminante o en la adición de aditivos [27].

1.5 Marco legal

A continuación se presenta, de forma cronológica, el marco general y regulador que afecta a los biocarburantes

- La Comisión Europea, en su Libro Blanco de 1997, fija los primeros objetivos claros para las energías renovables y concretamente para los biocarburantes; de manera que se pretende alcanzar el 12% de contribución de las energías renovables para el año 2010 de los que el 7% serán biocombustibles [28].

- Ese mismo año tuvo lugar la 3ª Conferencia de las Partes del Convenio Marco de las Naciones Unidas en Kyoto, donde la mayoría de los países industrializados asumieron el compromiso de reducir las emisiones de CO2 [29].

- En línea con esta aspiración, se promulgó la Ley 54/1997 del Sector Eléctrico en España [SEE, 1997]. Para dar cumplimiento a estos objetivos, el Instituto para la Diversificación de la Energía IDAE elaboró y presentó en España el Plan de Fomento de Energía Renovable PFER [30].

- Como consecuencia de los objetivos citados en el Libro Blanco y de los compromisos alcanzados en el protocolo de Kyoto se promulgó la Directiva 2003/96/CE y la Directiva 2003/30/EC, donde se fija el grado de sustitución de combustibles fósiles requerido para el sector transporte, a favor de los biocarburantes.

- A la vista de todo ello, y para lograr cumplir estos objetivos, el Instituto para la Diversificación de la Energía IDAE elaboró un Plan de Energías Renovables de España PER 2005 - 2010, que revisaba el PERE, 2005, y PERER, 2005, el cual finalizó el año 2009.

Con esta revisión se trata de mantener el compromiso de producir con fuentes renovables, al menos el 12% de la energía consumida en 2010, así como de incorporar los otros dos objetivos indicativos que son un 29,4% de generación eléctrica con renovables y 5,75% de biocarburantes en transporte para este año [31].

- Plan de Energías Renovables 2011-2020, el escenario con el que se trabaja es el siguiente: la aportación de las energías renovables al consumo final bruto de energía en España se estima para el año 2020 en un 22,7%, casi tres puntos superior al objetivo obligatorio fijado por la Unión Europea para sus estados miembros, mientras que la aportación de las renovables a la producción de energía eléctrica alcanzará el 42,3%, con lo que España también superará el objetivo fijado por la UE en este ámbito (40%).

En lo referente al marco europeo, se espera que de alguna manera se actualice Kyoto. Una de las propuestas del anteproyecto de la Ley de Economía Sostenible es la llamada triple

20; reducción de un 20% las emisiones de gases contaminantes procedentes de la combustión de hidrocarburos y un 20% de la producción de energía este sostenida por energías renovables, todo ello para el año 2020 [32].

CONSUMO FINAL DE ENERGÍAS RENOVABLES (en ktep)	2008	2012	2016	2020
Energías renovables para generación eléctrica	5.342	8.477	10.682	13.495
Energías renovables para calefacción/refrigeración	3.633	3.955	4.740	5.618
Energías renovables en transporte	601	2.073	2.786	3.500
Total en Renovables en ktep	9.576	14.504	18.208	22.613
Total en Renovables según Directiva	10.687	14.505	17.983	22.382

CONSUMO DE ENERGÍA FINAL (en ktep)	2008	2012	2016	2020
Consumo de energía bruta final	101.918	93.321	95.826	98.677
% Energías Renovables/Energía Final	10.5%	15.5%	18.8%	22.7%

Figura 1.5 – Consumo español de renovables y su aportación en la energía final

- Después de la cumbre mantenida en Copenhague (7-18 de Diciembre de 2009), no existe todavía un serio compromiso en las reducciones de los gases de efecto invernadero. Existen intereses contrapuestos y tanto las naciones desarrolladas como las incipientes han dejado la decisión para la próxima cita, México 2012. Solamente los países que forman la Unión Europea y alguno como Brasil, parecen tener una posición clara en contra del calentamiento global del planeta.

1.6 Marco productivo

En este apartado se pretende dar una visión exhaustiva de la situación de la producción de biocombustibles en Europa y en España, poniendo de manifiesto los retos a los que se enfrenta el sector.

1.6.1 Producción de biodiesel en Europa

• Producción en la UE

Europa lideraba el mercado de biodiesel en 2009, con una cuota de producción del 49,8% [36]. El segundo puesto lo ocupa el continente americano con una cuota cercana al 33%.

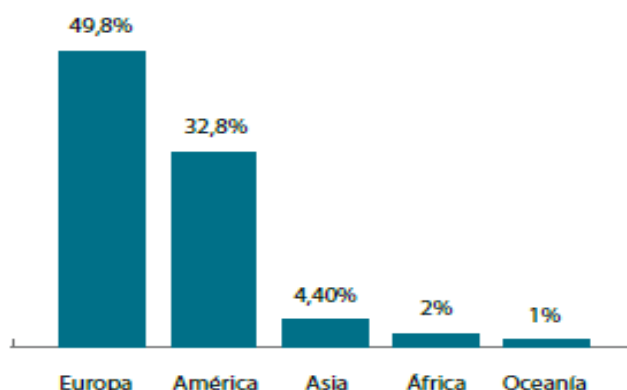


Figura 1.6 – Producción de biodiesel por continentes

Los cinco principales países productores a nivel mundial durante el año 2009 han sido Alemania, EE.UU, Francia, Argentina y Brasil, que en su conjunto producen el 68,4% del total del biodiesel del mundo. Australia es el mayor productor en la región Asia-Pacífico, seguido de China y la India [33].

Según European Biodiesel Board, la industria europea del biodiesel continuó creciendo en 2009. En total se produjeron 9 millones de toneladas, un 16,6% más que al año anterior. España fue el país que experimentó el mayor crecimiento en cuanto a datos de producción, adelantando a países como Italia, Bélgica, Polonia o Portugal, entre otros, y pasando a ocupar la tercera posición en el ranking de producción europea [34].

En 2009 también incrementaron su producción Austria, Bélgica, Finlandia, Italia, Holanda y Polonia, mientras que países como Alemania, Grecia y Reino Unido redujeron su tonelaje.

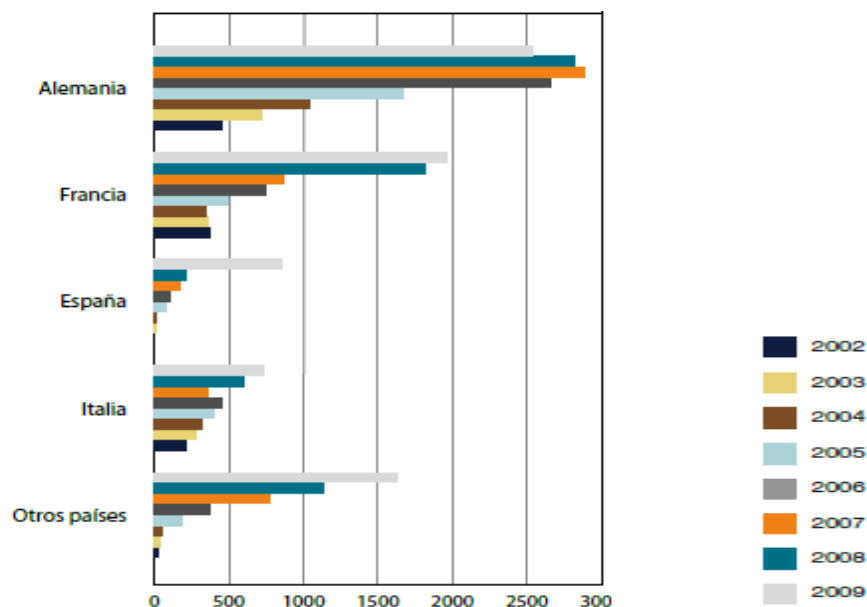


Figura 1.7 – Evolución de la producción por países en toneladas

En el ámbito europeo, el biodiesel continúa siendo el biocombustible más producido y comercializado, alcanzando el 75% del total de las toneladas de biocombustible producidas. El

pasado año 2009 la producción de bioetanol en Europa fue de 3 millones de toneladas aproximadamente [35].

● Capacidad de producción

En el mes de julio de 2010 se contabilizaban en Europa 245 plantas de producción de biodiesel, lo que representa un descenso del 13% en el número de instalaciones respecto a 2009. Sin embargo, éste descenso no se corresponde con la capacidad de producción que aumentó un 38% en 2010 hasta alcanzar aproximadamente los 22 millones de toneladas [35].

La causa de este desajuste se debe principalmente a que las plantas que han desaparecido han sido las de menor tamaño. Además, los proyectos de investigación, desarrollo e innovación junto con la experiencia adquirida en estos últimos años, han hecho posible que las instalaciones de biodiesel sean cada vez más productivas.

Por países, Alemania continúa siendo el país con mayor capacidad de producción de biodiesel del mundo, a pesar de su descenso por segundo año consecutivo. España, que ha reducido cerca de un 3% su capacidad de producción durante el año 2010, se mantiene en segundo lugar seguida de Francia. Italia ha sido el país europeo que ha experimentado el mayor crecimiento de capacidad productiva, alrededor de un 25%, mientras que otros países como Holanda, Polonia o Bélgica se encuentran a mayor distancia.

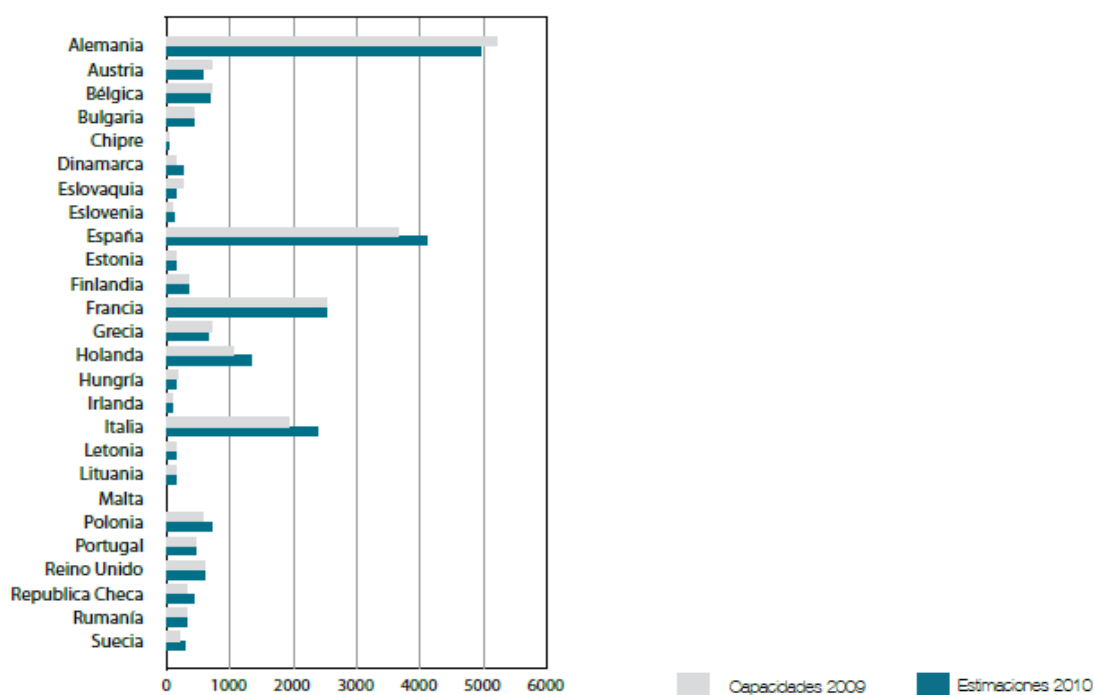


Figura 1.8 – Evolución de la capacidad productiva por países

● Capacidad VS producción

A pesar de las medidas puestas en marcha para fomentar la producción de biocombustibles, ningún país europeo produce al 100% de su capacidad.

El principal productor de biodiesel, Alemania, tiene el 50% de su capacidad inactiva. El caso de España es especialmente llamativo ya que tiene capacidad para producir un 80% más de lo que produce en la actualidad [35].

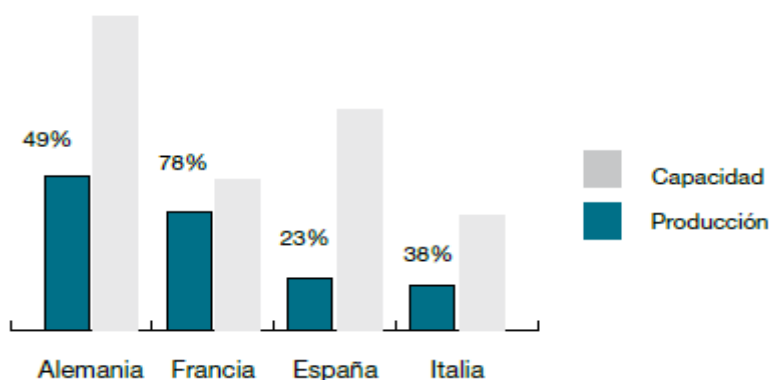


Figura 1.9 – Porcentaje de ocupación

Estos datos ponen de manifiesto que las perspectivas de negocio sobre el mercado de los biocombustibles, lanzaron a los productores a poner en marcha numerosas plantas que en la actualidad se encuentran cerradas o paradas como consecuencia de las dificultades a las que se enfrenta el sector para su consolidación.

1.6.2 Producción de biodiesel en España

● Plantas españolas

El número de plantas de producción de biodiesel en España se redujo en el último año. Del 31 de marzo de 2009 a 31 de marzo de 2010 se han cerrado 7 instalaciones dedicadas a la producción de este combustible en nuestro país. Un dato que contrasta con el crecimiento continuado del número de plantas que se había registrado en los últimos cuatro años.

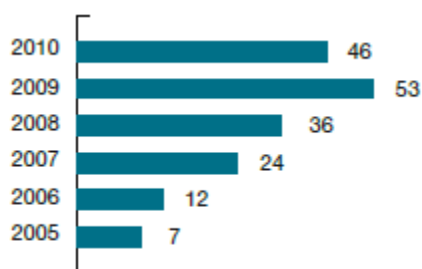


Figura 1.10 – Número de plantas españolas

Castilla La Mancha continúa siendo la comunidad autónoma que concentra mayor número de instalaciones, a pesar de haber sufrido el cierre de alguna de las plantas instaladas en su territorio [35].



Figura 1.11 – Distribución por Comunidades Autónoma

● Capacidad de producción

Aunque el descenso del número de plantas supuso el cierre un 13% de las existentes en 2009, la capacidad productiva española tan sólo se redujo un 3%. En 2010 la capacidad de producción de las plantas de biodiesel en España supera los 4,2 millones de toneladas al año, lo que sitúa a nuestro país como el segundo con mayor capacidad a nivel europeo [37].

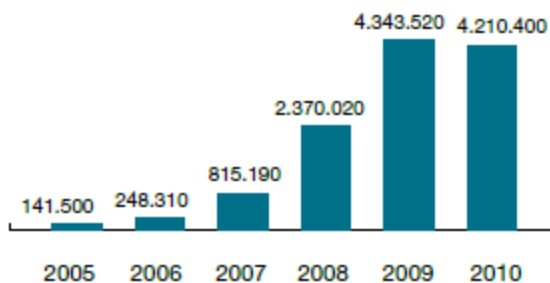


Figura 1.12 – Evolución de la capacidad de producción

El cierre de plantas ha provocado que Andalucía deje de ser la comunidad en la que se podría producir mayor cantidad de biodiesel a favor de la Comunidad Valenciana. Actualmente, esta comunidad concentra el 15% de la capacidad productiva española.

El liderazgo de la Comunidad Valenciana se debe fundamentalmente a la presencia en su territorio de la mayor planta de producción de España, la planta de Castellón de Infinita Renovables con capacidad para 600.000 toneladas anuales.

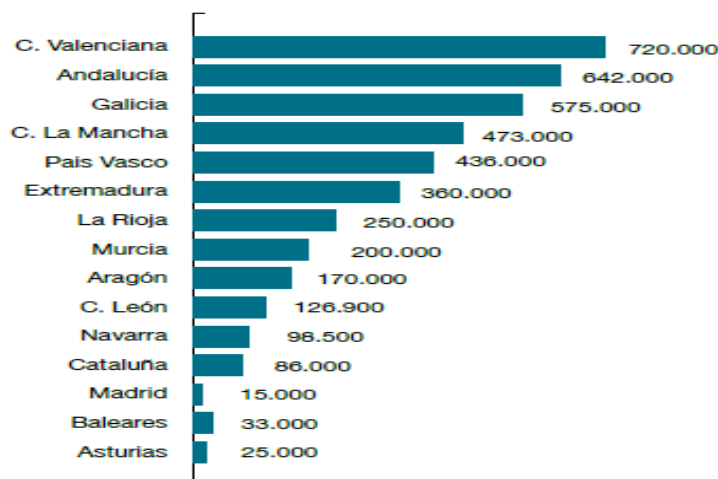
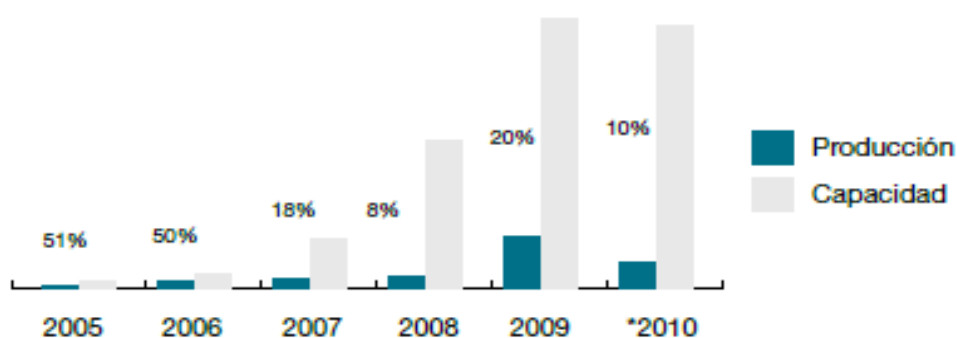


Figura 1.13 – Capacidad de producción por Comunidades Autónomas

• Capacidad VS producción

A pesar de las medidas antidumping puestas en marcha por la Unión Europea, la producción de biodiesel en España no ha tenido la evolución esperada. La capacidad de producción instalada continúa muy por encima de la producción.

Según datos de la APPA Biocarburantes, en el primer trimestre del año 2010 el 75% de las 46 plantas existentes en España están prácticamente paradas. Actualmente, sólo producen al 10% de su capacidad [43].



* Primer trimestre

Figura 1.14 – Porcentaje de ocupación

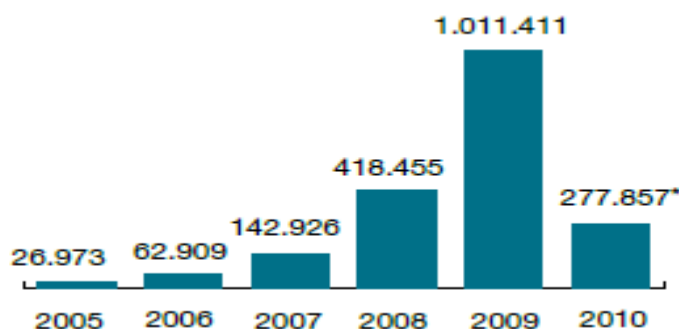
Las causas de este bajo nivel de producción (el 10% de la capacidad instalada) son principalmente que los fabricantes españoles siguen teniendo que hacer frente a la competencia extranjera de las importaciones de biodiesel procedente de otros países donde la producción está subvencionada (Argentina, Canadá o Singapur) y el retraso en la adopción de medidas que fomenten el consumo en España.

• Consumo de biodiesel en España

El consumo de biodiesel en España en el año 2009 se incrementó un 142% con respecto al año anterior. Según los fabricantes, el consumo superó por primera vez la barrera

del millón de toneladas como consecuencia de la entrada en vigor de la obligatoriedad en el uso de biocombustibles [44].

En el primer trimestre de 2010 el consumo ascendió a 277.857 toneladas.



* Primer trimestre

Figura 1.15 – Evolución del consumo de biodiesel

A pesar de que año a año se incrementa el consumo de biodiesel en España, como ya se ha comentado, este aumento no repercute en la producción nacional ya que la mayor parte del biodiesel que consumimos procede del extranjero. Durante el primer trimestre de 2010, el 60% del biodiesel consumido en nuestro país fue importado.

Gracias a las facilidades que existen para importar este tipo de biocombustible, Argentina es el principal país de procedencia del biodiesel que llega a España.

1.7 Perspectivas para el mercado del biodiesel

1.7.1 Mercado europeo

Uno de los obstáculos más importantes que experimenta actualmente la industria europea del biodiesel son las prácticas comerciales desleales que se llevan a cabo en el mercado internacional.

Tras la aprobación por la Unión Europea en marzo de 2009 de la imposición de medidas arancelarias antidumping contra el biodiesel B99 (*B99, es una mezcla diesel que contiene diesel procedente de biodiesel al 99% y del petróleo del 1%*) procedente de EEUU, comenzaron a surgir prácticas similares como la importación de biodiesel B19 con mezclas artificiales o la importación a través de varios países. Así, en los últimos meses se ha venido importando en Europa biodiesel de Canadá a un precio menor que la propia materia prima (aceite de soja y colza) y con dudas razonables sobre su verdadero origen (EEUU), situación que está siendo investigada por la UE [36].

Por otra parte, las importaciones europeas de biodiesel procedente de Argentina continúan copando una cuota importante del mercado. En 2009 se importaron 850.000 toneladas de biodiesel argentino y en los cuatro primeros meses de 2010 ya se habían alcanzado las 260.000 toneladas. Esta situación se ve favorecida por dos factores: primero, debido a los impuestos de exportación diferenciados (DETs) que establece el gobierno argentino, que imponen menos impuestos al producto terminado que a la materia prima, el aceite de soja en este caso y segundo, Argentina al igual que otros países como Malasia e

Indonesia disfrutan del “Sistema de Preferencias Generalizadas de la UE” que les ofrece acceso libre de impuestos al mercado de la Unión Europea [45].

Otro problema que se suma a los anteriores, reside en la limitación del porcentaje de mezcla con diesel convencional al 7%, esta limitación complica el cumplimiento del objetivo de la Directiva de Energías Renovables 2009/28/CE de alcanzar con fuentes renovables el 10% del consumo del sector del transporte para 2020 [46].

Por todo lo expuesto, es necesario implantar políticas basadas en una planificación energética eficiente a nivel europeo para dar sustento a la industria, ya que hoy en día tan solo el 3% del combustible destinado a transporte procede de energías renovables.

Los próximos meses resultan especialmente interesantes los cambios que se pueden producir en aspectos de calidad y sostenibilidad. En diciembre de 2010 entró en vigor la Directiva de Calidad del Combustible 2009/30 que obliga a productores y comercializadores europeos a respetar la sostenibilidad en el ciclo de producción de los biocombustibles.

1.7.2 Mercado español

En España el pasado mes de febrero de 2011 dada la situación transitoria en Libia, el Consejo de Ministros aprobó un nuevo objetivo de biocarburantes para 2011 (7%), que obligará a elevar las obligaciones previstas para 2012 y 2013 que se situaban en un 6% y 6,1% respectivamente según la Comisión Nacional de la Energía, CNE [47].

En el informe 36/2010 de la CNE, también se describe un sistema para evitar las importaciones desleales de biocombustibles, valorando así las inversiones que se han llevado a cabo en España donde se han construido 46 plantas con una capacidad de producción que supera los 4,2 millones de toneladas al año [37].

El mecanismo para evitar las importaciones desleales, parecido al que se practica en otros países de la UE, consiste en la asignación de cuotas de producción a cada planta. De esta manera se ajusta la producción nacional conforme a los objetivos que se han de cumplir. Además, las cuotas no serán transferibles entre plantas para así evitar la especulación. De esta manera, se espera que se desincentive la importación en favor del biodiesel nacional. Esta propuesta tendrá una vigencia de dos años, prorrogable a dos años más.

1.8 Proceso de producción de biodiesel

1.8.1 Materias primas

Las materias primas para la producción de biodiesel provienen principalmente de aceites extraídos de plantas oleaginosas, predominando en España el aceite de girasol.

Las principales materias primas son [38], [39], [40]:

Tabla 1.3 – Materias primas

ACEITES CONVENCIONALES	ACEITES VEGETALES ALTERNATIVOS	OTRAS FUENTES
Girasol	Brassica carinata	Aceite de semillas modificadas genéticamente
Colza	Cynara curdunculus	Grasas animales (sebo de vaca y búfalo)
Coco	Camelina sativa	Aceites de micro algas
Soja	Crambe abyssinica	Aceite de producciones microbianas
Palma	Jatropha	Aceites de fritura

Las materias primas más comunes en España son los aceites de palma y girasol. Pero el aceite de fritura usado es una de las alternativas que presenta mejores perspectivas por su bajo coste, y porque mediante la incorporación de esta materia prima al proceso productivo de biodiesel se evita el tratamiento de éste como un residuo.

España es un gran consumidor de aceites vegetales de oliva y girasol produciendo 750.000 toneladas al año de aceites usados según datos de 2004. En la actualidad, los aceites usados procedentes del consumo de este tipo de aceites presentan un grado de reutilización muy bajo a pesar de que las propiedades de los aceites usados no sufren grandes cambios, y son aptos para su revalorización como biocombustible.

En general, las materias primas más utilizadas son los aceites vegetales convencionales pero en la literatura existe un gran número de investigaciones que dirigen su atención hacia nuevas fuentes de materias primas. Como curiosidad [41], utilizan aceite de semillas de tabaco como materia prima o [42] que utilizan semillas de marihuana.

1.8.2 Pre-tratamiento de la materia prima

La etapa de pre-tratamiento, es una reacción anterior a la transesterificación, en la que se reduce el contenido de ácidos grasos libres mediante una reacción de esterificación. Esta etapa es de vital importancia en aceites usados de fritura sin refinar en los que el contenido de dichos ácidos es muy elevado, en esta etapa se reduce el contenido de ácidos grasos libres por debajo del 0,5% en peso [48].

Después de la reacción ácida de esterificación, se realiza un lavado con glicerina pura, de forma que el aceite usado refinado es separado del metanol, agua y ácido sulfúrico, que son arrastrados por esta.

Combinando estas dos etapas, se obtiene un rendimiento mayor al 90% de ésteres metílicos y una mayor pureza [49], [50].

En la reacción de esterificación, que se muestra en la figura 1.16, reaccionan los ácidos grasos libres contenidos en el aceite con un alcohol, metanol en este caso, en presencia de un catalizador ácido, típicamente ácido sulfúrico.

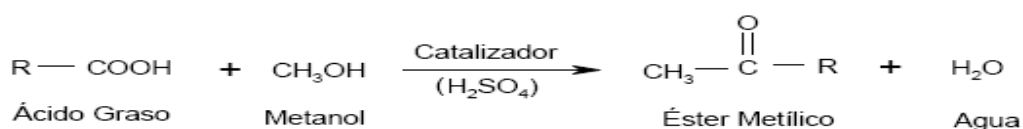


Figura 1.16 – Reacción de esterificación

Se añade alcohol en exceso para aumentar el rendimiento y desplazar el equilibrio hacia la formación de ésteres (esterificación de Fischer). El ácido sulfúrico hace la función de catalizador y también como sustancia higroscópica que retiene el agua formada en la reacción [51].

Las condiciones en las que se suele llevar a cabo la reacción son [53]:

- Relación molar 1,5:1 metanol/ácido graso
- 10% en peso de ácido sulfúrico, basado en peso de ácidos grasos
- Temperatura: 60 °C
- Tiempo de reacción: 1 hora

Después de llevarse a cabo la reacción, existe una mezcla de metanol que no ha reaccionado, biodiesel, ácido sulfúrico, agua y aceite sin reaccionar [52].

A continuación, el aceite usado refinado junto con los ésteres de los ácidos grasos producidos se somete a la reacción de transesterificación.

1.8.3 Reacción de transesterificación

■ Reacción de transesterificación de triglicéridos

La reacción de transesterificación es un proceso químico en el que, los triglicéridos contenidos en los aceites vegetales y en las grasas animales, reaccionan con un alcohol en presencia de un catalizador, para producir una mezcla de ésteres de ácidos grasos y glicerina [54], [56], [57].

La reacción de transesterificación disminuye la viscosidad, la densidad y el punto de inflamación de los aceites empleados como materia prima para su empleo como biocombustibles [55].

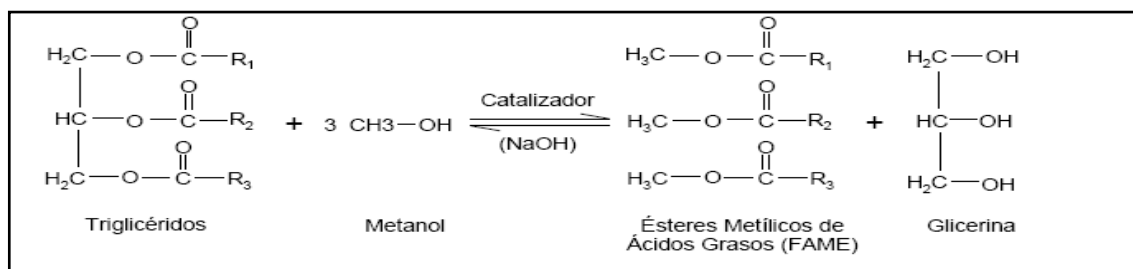


Figura 1.17 – Reacción de transesterificación

Los alcoholes más utilizados en la transesterificación son metanol y etanol, sobre todo el metanol, debido a su bajo coste y a sus ventajas físico-químicas. Cuando se emplea metanol en la reacción, ésta se denomina metanólisis [58].

La reacción es reversible, por lo tanto se utiliza un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia la derecha (obtención de productos). La reacción puede ser catalizada por bases, ácidos o enzimas [59]. La glicerina puede ser separada por decantación o por centrifugación [58].

Después de la transesterificación de los triglicéridos, el producto de la reacción es una mezcla de ésteres, glicerina, alcohol, catalizador, tri-, di- y monoglicéridos no reaccionados. Los

monoglicéridos causan turbidez, en la mezcla de los ésteres. Este problema es muy evidente, especialmente en la transesterificación de grasas animales [57].

Las condiciones más habituales para la reacción de transesterificación son [49]:

- Relación molar 6:1 metanol/triglicéridos
- 1% en peso catalizador NaOH
- Temperatura: 60 °C
- Tiempo: 3 horas

Con estas condiciones se obtiene una conversión en torno al 95% de ésteres metílicos.

En la figura 1.18 se muestran las diferentes reacciones que tienen lugar en la reacción de transesterificación. Se trata de tres reacciones reversibles y consecutivas. El triglicérido reacciona sucesivamente hasta diglicérido, monoglicérido y glicerina, en cada reacción se forma un mol de éster metílico [51], [58], [60].

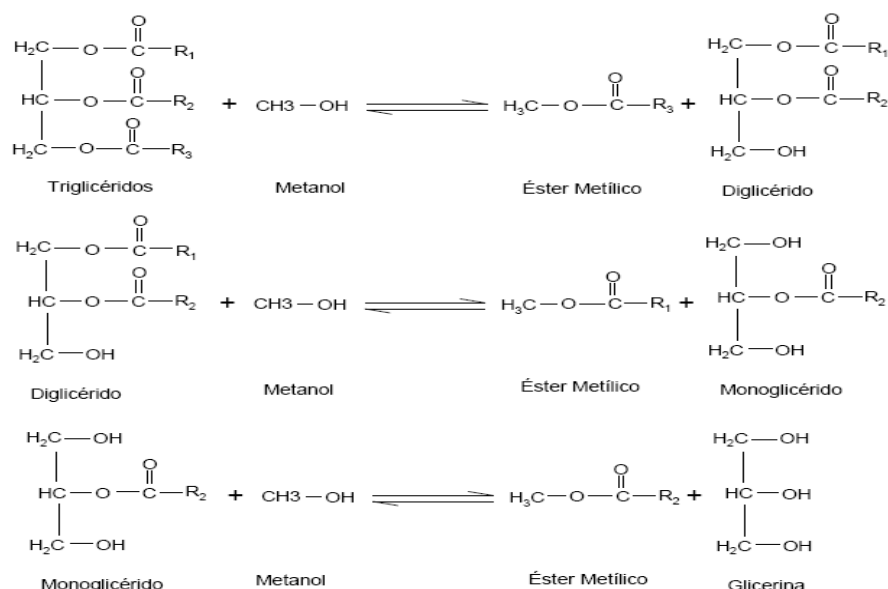


Figura 1.18 – Reacción de transesterificación

La utilización de catalizadores básicos, implica que la reacción requiera condiciones anhidras para evitar que se produzcan reacciones de saponificación. Además, los triglicéridos deben tener una baja proporción de ácidos grasos libres para evitar que se neutralicen con el catalizador y se formen jabones [60].

Además el triglicérido puede reaccionar con el catalizador básico, consumiendo éste, en presencia de agua y dando lugar a la formación de jabones. Éstos consumen el catalizador, reducen la eficiencia de la reacción, causan un incremento de la viscosidad, y la formación de geles que dificultan la separación de la glicerina [50], [52], [58].

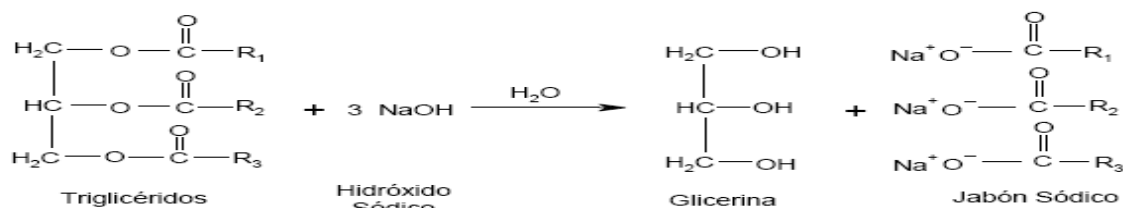


Figura 1.19 – Reacción de saponificación

La reacción de saponificación se produce cuando se utiliza KOH o NaOH como catalizador, ya que sus moléculas contienen grupos –OH responsables de esta reacción. Cuando se utilizan estos catalizadores básicos homogéneos, se debe tener especial precaución con las condiciones de reacción, especialmente con la temperatura y con la cantidad de catalizador básico, para reducir al máximo la saponificación [51].

■ Variables más influyentes en la reacción de transesterificación

A continuación se analiza cómo influyen las variables más importantes en la reacción de transesterificación.

● Acidez y humedad:

Los contenidos de ácidos grasos libres y de humedad son dos de los parámetros determinantes de la viabilidad del proceso de transesterificación del aceite vegetal. Los niveles de ácidos grasos libres pueden variar desde 0,5% hasta más del 40% en peso y la humedad del 0,01% hasta un contenido superior al 50%, según la materia prima empleada en el proceso [61].

Cuanto mayor es la acidez del aceite, tal y como se ha comentado anteriormente menor es la conversión y la pureza del biodiesel obtenido [50], [54], [57].

● Tipo de catalizador:

Los catalizadores empleados para la transesterificación de los triglicéridos se pueden clasificar en básicos, ácidos, enzimáticos o catalizadores heterogéneos. Los básicos y en particular los hidróxidos son los más utilizados, debido a su bajo precio [58] y a que la transesterificación con catalizador básico es mucho más rápida que con un catalizador ácido.

Si el aceite usado tiene un alto grado de ácidos grasos libres y una elevada humedad, los catalizadores ácidos son los más adecuados. Algunos ejemplos de catalizadores ácidos adecuados: ácido sulfúrico o ácido fosfórico.

Los mejores resultados en cuanto a rendimiento y viscosidad se obtienen con una concentración del 1% en peso de hidróxido potásico [49].

● Relación molar alcohol/aceite y tipo de catalizador:

La relación molar está asociada con el tipo de catalizador empleado en la transesterificación. Un catalizador ácido necesita una relación molar elevada entorno a 30:1 (alcohol/aceite), sin embargo, un catalizador básico al 1% en peso requiere sólo una relación molar de 6:1 para producir la misma cantidad de ésteres en un determinado tiempo de reacción.

Un incremento en la cantidad de la relación molar metanol/aceite no cambia la producción o la calidad de los ésteres obtenidos [49].

● Tiempo y temperatura de reacción:

La temperatura es un factor importante en el proceso de transesterificación, determinante en la pureza del biodiesel final [60] y el tiempo de reacción es el factor controlador en la producción de los ésteres metílicos [59].

La transesterificación se puede producir a diferentes temperaturas, dependiendo del tipo de alcohol utilizado. En la bibliografía se describe un experimento en el que se realizó la reacción de transesterificación (metanol/aceite 6:1 y NaOH 1%) a tres temperaturas diferentes, después de 6 minutos los rendimientos fueron 94%, 87% y 64% para temperaturas de 60, 45 y 32 °C, respectivamente. Después de una hora la formación del éster era idéntica para 60 y 45 °C y ligeramente menor para 32 °C [58]. A partir de estos resultados se comprueba que la temperatura influye claramente en la velocidad de producción de los ésteres.

Temperaturas de reacción elevadas aceleran la reacción disminuyendo el tiempo de reacción. La reacción de transesterificación con catalizador básico finaliza en torno a una hora, aunque depende de la cantidad de catalizador añadida [58]

La mayoría de alcoholes incrementan la conversión de la reacción cuando ésta se produce justo por debajo de la temperatura de ebullición del alcohol [49].

● **Agitación de la mezcla**

La agitación es muy importante en la reacción de transesterificación, tanto de aceites como de grasas animales, debido a que éstos son inmiscibles con el hidróxido sódico y el metanol. La reacción no se lleva a cabo significativamente sin agitación. La agitación elevada promueve la homogeneización de los reactivos [59], [54].

1.8.4 Nuevos procesos productivos de biodiesel

La producción de biodiesel mediante el proceso de transesterificación empleando un catalizador alcalino es el método de producción más extendido en la industria debido a los altos valores de conversión y de velocidad de reacción que se obtienen [62] y también al coste ya que es un proceso sencillo de controlar. Pero existen otros procesos productivos, en este apartado se describen brevemente algunos de los métodos de producción alternativos.

■ **Proceso enzimático**

En los últimos años se ha comprobado que algunas enzimas como la lipasa son capaces de catalizar la reacción de transesterificación dando lugar a productos de alta pureza, es decir, no es necesaria la eliminación de ningún tipo de impurezas por lo que la separación de fases se simplifica, obteniéndose biodiesel y glicerina de gran pureza. Este hecho facilita en gran medida una etapa posterior de valorización de la glicerina al ser ésta de alta calidad [63].

La principal barrera para que este proceso se pueda llevar a cabo de manera industrial es el alto coste de las enzimas. Con el fin de mejorar la eficiencia económica del proceso, la enzima es reutilizada mediante la inmovilización de ésta en un soporte de biomasa dando buenos resultados. Pero la actividad de la enzima inmovilizada es inhibida por el metanol y la glicerina presentes en el medio de reacción, el uso de tert-butanol como disolvente o la continua retirada de glicerina del medio de reacción reducen los efectos inhibitorios permitiendo así incrementar la eficiencia del proceso [64], [65].

■ **Proceso en condiciones supercríticas**

El proceso de transesterificación en condiciones supercríticas tiene la ventaja de que no se requiere catalizador y no genera una cantidad significativa de residuos [66]. En lo que respecta a la eficiencia en la producción de biodiesel en condiciones supercríticas, este proceso requiere un número mínimo de etapas porque el pretratamiento para eliminar ácidos grasos libres y humedad, como las etapas posteriores de neutralización, lavados y secado no

son necesarias. Como consecuencia, la producción de biodiesel en condiciones supercríticas tiene un tiempo de producción total bajo.

En cuanto a la flexibilidad de materias primas que admite el proceso, pueden usarse aceites usados u otros de baja calidad ya que el contenido en humedad y ácidos grasos libres no afectan de forma significativa [67].

Pero la producción de biodiesel en condiciones supercríticas tiene aún muchos retos a los que hacer frente. Los parámetros de reacción claves son la presión, la temperatura y la relación molar metanol:aceite. Para conseguir conversiones y rendimientos satisfactorios la bibliografía describe procesos en los que se trabaja a una presión de 19-45 MPa, una temperatura de 320-350 °C y relaciones molares metanol:aceite 40:1 – 42:1. Estas condiciones de alta presión y temperatura requieren de reactores costosos, grandes cantidades de energía además de costes relacionados con la gestión de la seguridad [68].

■ Proceso a partir de micro algas

En los últimos años ha crecido el interés en el desarrollo de biocombustibles de segunda generación, es decir, combustibles a partir de materias primas que no están destinadas a la alimentación, como las microalgas [69].

Las microalgas son microorganismos fotosintéticos, procariotas o eucariotas, que pueden crecer rápidamente y vivir en condiciones extremas gracias a su estructura unicelular o multicelular simple [70].

Estas microalgas se pueden cultivar en áreas no agrícolas, usando agua no apta para el consumo humano y además con nutrientes fácilmente disponibles. Las microalgas se reproducen gracias a la fotosíntesis convirtiendo la energía solar en energía química, completando un ciclo completo de crecimiento en pocos días [71].

Para producir biodiesel a partir de microalgas a gran escala, es necesario controlar estrictamente las condiciones de crecimiento de las microalgas además de proveerlas de una cantidad óptima de nutrientes [69].

Hoy en día, las limitaciones que impiden un uso más generalizado de las microalgas como materia prima para la producción de biodiesel son la optimización del cultivo de microalgas, el proceso de extracción del aceite y el suministro de CO₂ necesario para el crecimiento de las algas. También la luz, los nutrientes, la temperatura, la turbulencia y los niveles de O₂ y CO₂ son parámetros que han de ser ajustados para optimizar el proceso [69].

1.9 Valorización de la glicerina

1.9.1 Saturación del mercado de la glicerina

La producción de biodiesel de primera generación ha crecido de forma continua durante los últimos años. Este hecho se debe a los beneficios que presenta el biodiesel en comparación a los combustibles convencionales derivados del petróleo: es renovable, biodegradable, no es tóxico y esencialmente libre de sustancias sulfurosas o aromáticas [58]. Como ya se ha explicado en apartados anteriores el biodiesel se produce mediante la transesterificación de triglicéridos, produciendo además grandes cantidades de glicerina como subproducto de la reacción de transesterificación.

En la producción de 100 Kg. de biodiesel son necesarios 100kg.de aceite vegetal y 10kg.de metanol. Este proceso genera como subproducto 11kg.de glicerina cruda.

Actualmente, esta glicerina se somete a una destilación fraccionada para obtener glicerina farmacéutica.

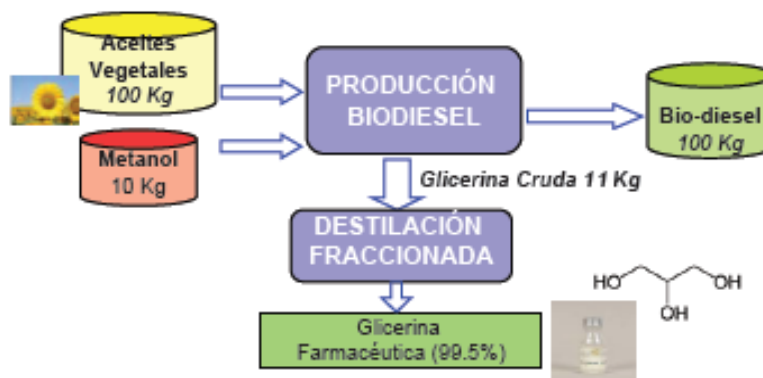


Figura 1.20 - Esquema del proceso productivo de biodiesel

Se estima que en los próximos años habrá un excedente de glicerina a bajo precio en Europa, ya que la directiva de 2003 de la UE fija que para 2010 el 5,75% de la gasolina y el gasóleo comercializados para transporte deben ser biocarburantes. En concreto, en España como se ha explicado en el punto 1.7, el Consejo de Ministros aprobó un nuevo objetivo de biocarburantes para 2011 del 7%, que obligará a elevar las obligaciones previstas para 2012 y 2013.

En 2005 se produjeron en Europa, según los datos de “European Biodiesel Board”, más de tres millones de toneladas de biodiesel, lo que supone un crecimiento del 64,7% con respecto a 2004, mientras que en 2006 alcanzó los cinco millones de toneladas, un 54% más que el año anterior. Así, si las expectativas se mantienen, para el año 2010 habrá una producción anual diez millones de toneladas de biodiesel, y por tanto un millón de toneladas de glicerina. Concretamente en el caso de Alemania, su producción es de 8 millones de toneladas de biodiesel al año generando 800.000 toneladas de glicerina, más que el total del consumo mundial, estimado en 500.000 toneladas [105].

De esta manera, ni el mercado farmacéutico ni el agroalimentario pueden absorber en España las toneladas de glicerina derivadas de esta creciente producción de biodiesel. Este excedente ha sobresaturado los mercados devaluando la glicerina hasta mínimos históricos, en 2006 los precios de la glicerina bruta se situaron en menos de 100 € / t, que es sólo ligeramente superior a su valor energético. Por este motivo, en la actualidad un alto porcentaje de esta sustancia se convierte en residuo, que irá en aumento de no encontrar una salida para ello, este hecho puede acarrear graves consecuencias ya que la glicerina cruda tiene una alta concentración en sales y un gran poder corrosivo. Las pruebas de toxicidad lo han catalogado como residuo peligroso por lo que en la actualidad sólo puede ser enterrado en vertederos específicos [93].

De acuerdo a los datos históricos desde el año 1995 hasta el 2005, en la figura 1.21 se observa la continua caída de precios de la glicerina cruda en el mercado europeo [105].

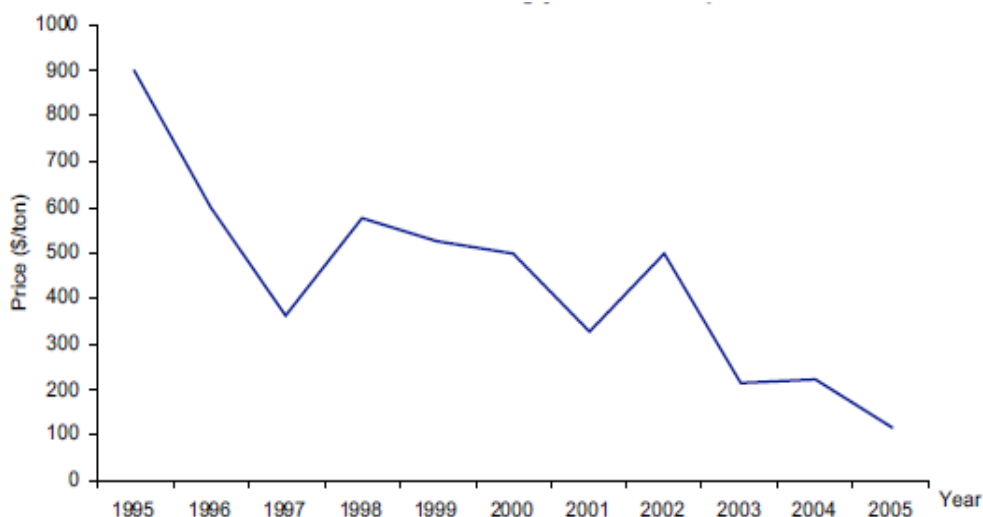


Figura 1.21 – Precio de la glicerina cruda en el mercado europeo

1.9.2 Búsqueda de nuevas aplicaciones para la glicerina

La glicerina tiene una amplia variedad de aplicaciones, tales como:

- Emulsionante
- Agente suavizador
- Plastificante
- Agente estabilizador
- Humectante para pastelería, heladería y tabaquería
- Lociones corporales
- Enjuagues bucales
- Preparados farmacéuticos y cosméticos
- Medio protector para congelamiento de glóbulos rojos, esperma, córneas y otros tejidos
- Tintas de impresión
- Resinas de pinturas
- Mezclas anticongelantes
- Materia prima para la nitroglicerina

La glicerina se ha venido empleando hasta ahora principalmente en cosméticos y en algunos productos alimentarios y farmacéuticos tal y como se observa en la figura 1.22. No obstante, estos usos tradicionales son incapaces de absorber la ingente cantidad de glicerina que se prevé producir en los próximos años por esta razón se han de buscar nuevas aplicaciones para la glicerina [96], [97].

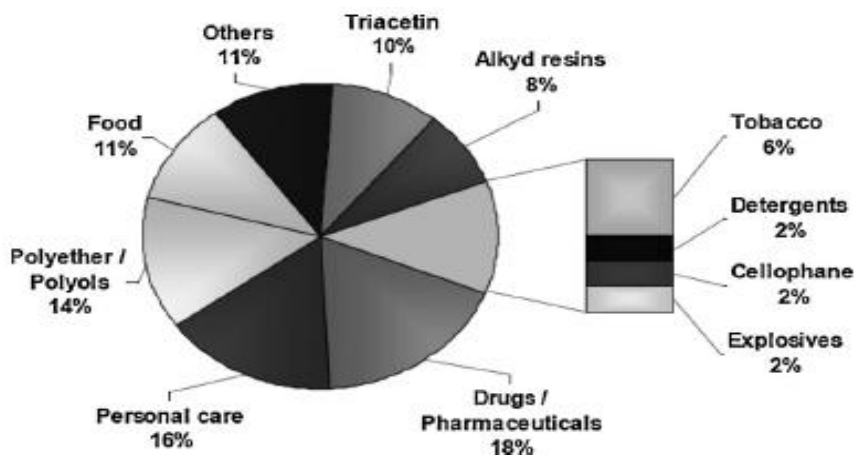


Figura 1.22 – Mercado de la glicerina

Actualmente, un gran número de productores de biodiesel están incinerando la glicerina [93] en quemadores especiales para su combustión completa. Su finalidad es la producción de electricidad por ciclo de vapor. Es evidente el poder calorífico que la glicerina posee, pero la heterogeneidad de los componentes que la acompañan en su forma cruda tras la producción de biodiesel, hacen de su uso directo un parámetro limitante.

Otra importante vía de valorización es la producción de hidrógeno a partir de glicerina. La demanda de hidrógeno está creciendo debido al desarrollo de la industria relacionada con las pilas de combustible. Hoy en día, el 95% de la producción mundial de hidrógeno procede de materias primas fósiles por lo que la producción de hidrógeno a partir de glicerina resulta una opción atractiva. El hidrógeno puede ser producido mediante diversos procesos como el reformado auto térmico, el reformado en agua supercrítica o el reformado en fase acuosa [108].

También cabe destacar como otra posible aplicación, la producción de etanol a partir de glicerina. La mayor parte de los microorganismos no son capaces de fermentar la glicerina a excepción de los siguientes grupos de bacterias: *Bacillus*, *Clostridium*, *Enterobacter*, *Klebsiella* y *Lactobacillus*. Algunos autores han trabajado con estos microorganismos para producir etanol obteniendo buenos resultados [109].

■ Síntesis de acetatos de glicerina

Una vía eficiente de valorizar la glicerina es la producción de acetatos de glicerina. Los acetatos de glicerina representan a uno de los principales productos obtenidos a partir de la glicerina sintética. Hay muchas alternativas para la síntesis de estos compuestos, una de ellas es sobre la que se trabaja en este proyecto: la transesterificación de esteres metílicos, como el acetato de metilo, con glicerina para formar otros ésteres de mayor valor añadido como la monoacetina MAG, diacetina DAG y triacetina TAG [106], [107].

Estos productos acetilados tienen aplicaciones en la industria criogénica, en la producción de polímeros biodegradables y otras muchas aplicaciones abarcando desde la cosmética hasta la producción de aditivos alimentarios (E1518). Además, la DAG y TAG son buenos aditivos para combustibles ya que mejoran las condiciones de viscosidad, en concreto la TAG cuando es empleado como aditivo para el biodiesel hace que éste cumpla con las especificaciones EN 14214 y ASTM D6751 para el punto de inflamación y para la estabilidad oxidante del combustible [95], [99].

La conversión de glicerina hasta acetatos de glicerina es un proceso existente pero que debería aumentar su rendimiento para tratar grandes cantidades de glicerina. Nakamori (1952)

descubrió que la cantidad de triacetina generada era muy baja comparada con la de diacetina y monoacetina. Algunos autores han investigado las condiciones de reacción óptimas y el catalizador adecuados para conseguir mayores conversiones de glicerina [102], [103], [81].

■ Síntesis de Metanol

En la reacción de transesterificación de la glicerina con acetato de metilo, se obtienen como productos: monoacetilglicerol MAG, diacetilglicerol DAG, triacetilglicerol TAG y metanol.

Además de los esteres con mayor valor añadido que se obtienen, también resulta interesante la obtención de metanol que puede volver a utilizarse en las plantas de biodiesel como materia prima en la reacción de transesterificación de los triglicéridos.

De esta manera se consiguen varios objetivos:

- Producción de metanol de manera ‘renovable’ a partir de glicerina cruda
- Reutilización del metanol en el proceso de producción de biodiesel
- Menor dependencia del precio de metanol
- Seguridad en el suministro de metanol

En este contexto, resulta interesante dar a conocer el proyecto ‘*Supermethanol*’ [104]. Este proyecto cuenta con 3 millones de euros de inversión financiado en un 60% por la Comisión Europea, se enmarca dentro del Séptimo Programa Marco de Investigación y Desarrollo Tecnológico, principal instrumento de la Unión Europea para financiar la investigación en Europa, durante el periodo comprendido entre los años 2007 y 2013. El proyecto es desarrollado por un consorcio de empresas, universidades y centros de investigación, entre las que se encuentra Acciona como la única compañía española.

El objetivo global del proyecto ‘*Supermethanol*’ es el desarrollo de un proceso viable técnica y económicamente para:

- Producción de metanol a partir de glicerina cruda
- Reutilización del metanol en el proceso de síntesis del biodiesel (50% de lo requerido)
- Integración del proceso en plantas de biodiesel a nivel comercial

Con todo esto, se espera que el proyecto de lugar a:

- Desarrollo de una tecnología novedosa para la conversión de glicerina en materia prima para la producción de biocarburante
- Integración óptima de esta tecnología en plantas de producción de biodiesel de tamaño medio

Con este ejemplo, se comprueba el interés de la industria por la síntesis de metanol como alternativa para la valorización de la glicerina, además de esta manera se aproxima la producción de biodiesel a un ciclo cerrado.

1.9.3. Reacción de transesterificación de glicerina

La transesterificación es el término que se aplica a la reacción de un éster con un alcohol para dar un éster diferente. En este caso se estudia la transesterificación de ésteres metílicos como el acetato de metilo, con glicerina para formar otros ésteres de mayor valor añadido como la monoacetina, diacetina y triacetina.

Básicamente el grupo hidroxilo de la molécula de glicerina es protonado en presencia de calor o de un catalizador, lo que provoca que la molécula de glicerina esté preparada para aceptar electrones de los grupos dadores. En la bibliografía el grupo dador más habitual es el ácido acético como se ve en la figura 1.23, [90] pero en este caso se propone como grupo dador al acetato de metilo ya que presenta la ventaja de producir, además de los ésteres, metanol en vez de agua lo que permite cerrar el ciclo en la producción de biodiesel.

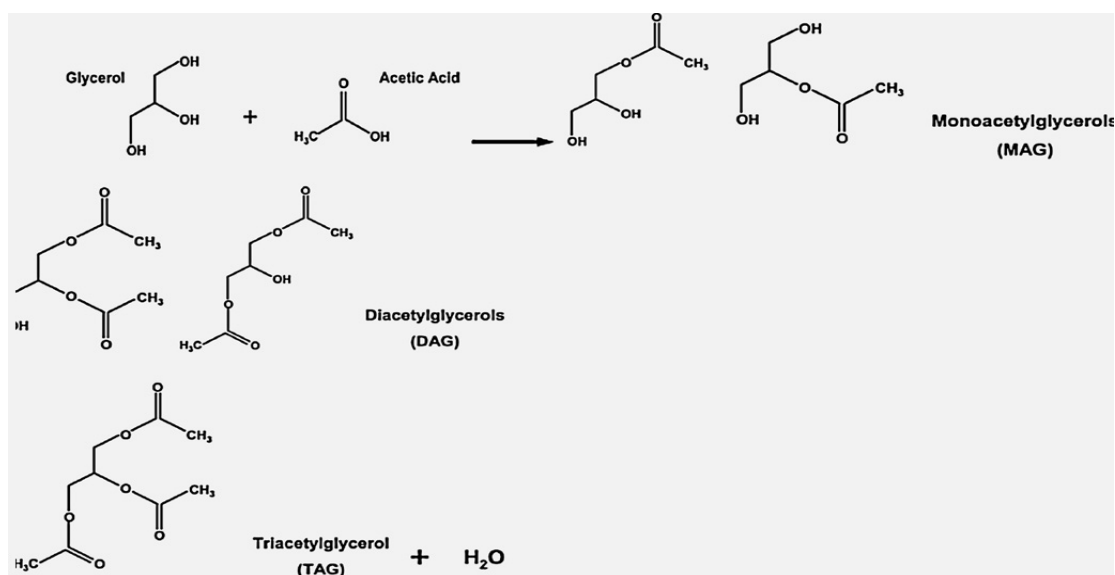


Figura 1.23 – Reacción de acetilación

En la figura 1.24 se muestran las diferentes reacciones que tienen lugar en la reacción de transesterificación de la glicerina. Se trata de tres reacciones reversibles y consecutivas. Los ésteres reaccionan sucesivamente hasta monoacetina, diacetina y triacetina, en cada reacción se forma un mol de éster.

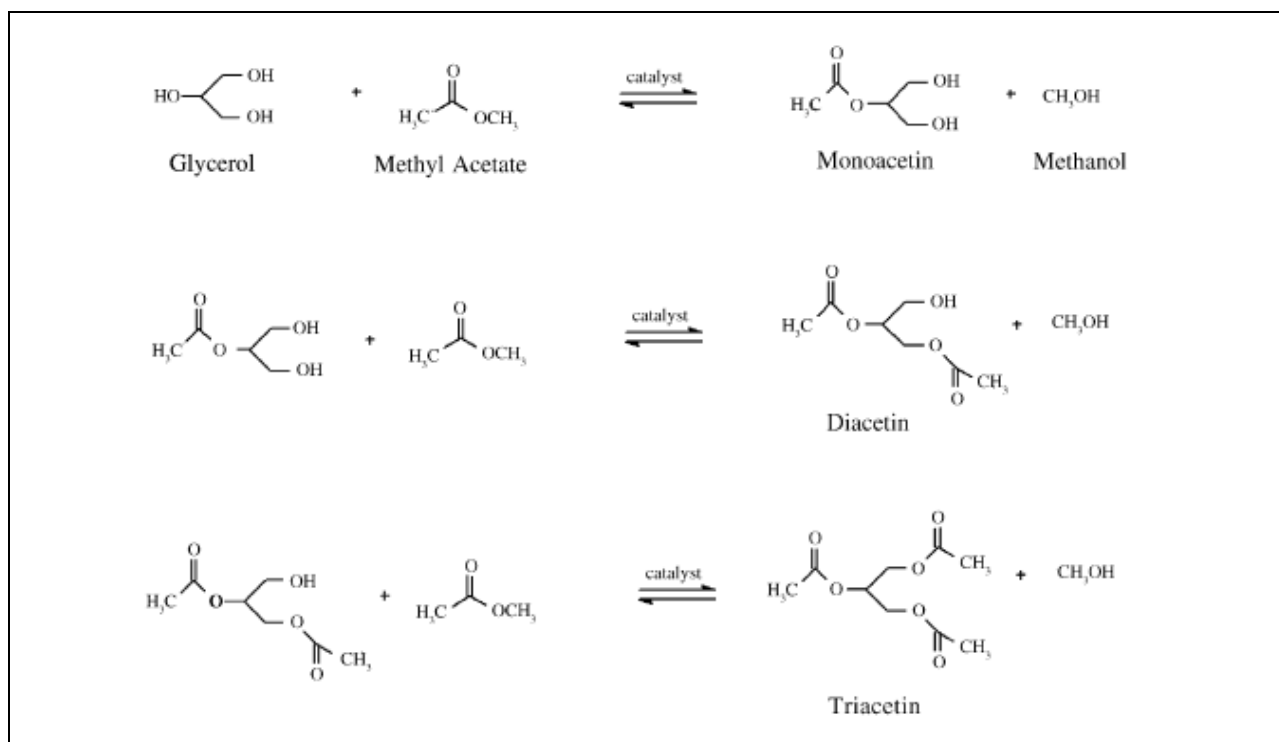


Figura 1.24 – Reacción de transesterificación

En la reacción de transesterificación de la glicerina con acetato de metilo, se obtienen como productos además del metanol, monoacetilglicerol MAG, diacetilglicerol DAG y triacetilglicerol TAG.

Respecto a las condiciones de operación más habituales, no existen en la bibliografía datos concretos salvo por un proceso de producción conjunta de biodiesel y triacetina en condiciones supercríticas, temperatura de 350 °C y presión de 20 MPa [91]. Por esta razón uno de los objetivos de este proyecto es el estudio de las condiciones de operación, a presión atmosférica, más adecuadas para la reacción de transesterificación de glicerina.

ANEXO 2:

MÉTODO EXPERIMENTAL

Anexo 2: Método experimental

En este capítulo se describe la etapa experimental desde la elaboración de la materia prima hasta las reacciones de transesterificación de la glicerina. Se describen los materiales empleados, el procedimiento experimental, la descripción de las instalaciones, los análisis realizados junto con los métodos de análisis utilizados y por último los experimentos llevados a cabo.

2.1 Obtención de la materia prima

Para los experimentos realizados en este proyecto, se ha utilizado glicerina elaborada en el laboratorio mediante una reacción de transesterificación. La reacción de transesterificación es el proceso en el que los triglicéridos contenidos en el aceite vegetal reaccionan con metanol en presencia de KOH que actúa como catalizador para producir una mezcla de ésteres de ácidos grasos y glicerina.

2.1.1 Descripción de la instalación experimental

La planta experimental con la que se ha trabajado está situada en el laboratorio de Instrumentación, perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías de Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

En la figura 2.1 se muestra la instalación experimental donde se ha llevado a cabo la reacción de transesterificación del aceite para la obtención de biodiesel y su subproducto, la glicerina. La reacción se llevo a cabo por duplicado.

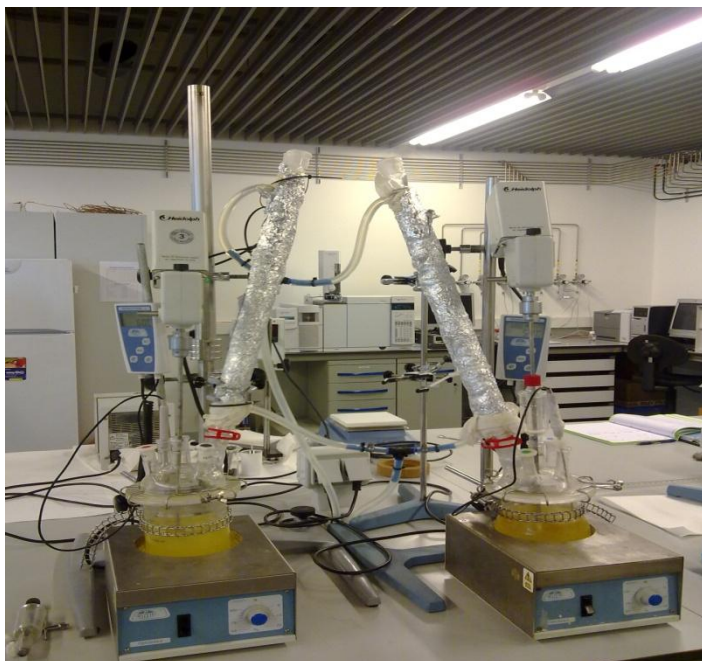


Figura 2.1 – Reactor de transesterificación

La instalación experimental está constituida por los siguientes equipos:

- Ultra termostato de circulación P-Selecta Frigiterm -10
- Manta calefactora para matraz con regulación electrónica P-Selecta “Fibroman-N”
- Reactor de vidrio de 1000 ml de capacidad

- Termómetro de contacto electrónico P-Selecta Sensoterm II
- Agitador Heidolph RZR 1
- Condensador de vidrio
- Cierre de agitación para vacío ANORSA A130-1

El reactor tiene cinco entradas donde se colocan los 3 siguientes elementos, quedando 2 de ellas libres, y selladas con un tapón:

- Termómetro de contacto electrónico, que controla la temperatura de la reacción, haciendo que ésta se mantenga constante en el valor de la consigna.
- Agitador que está en funcionamiento durante toda la reacción, de esta manera se consiguen unas buenas condiciones de mezcla favoreciendo el contacto entre las distintas fases. En estas condiciones el reactor se asemeja a un reactor de mezcla perfecta. Esta agitación constante también favorece que la temperatura sea uniforme en el medio de reacción evitando zonas de puntos calientes.
- Condensador refrigerado por agua procedente de un baño isoterma a 4°C. Este equipo permite trabajar a presión atmosférica en el reactor evitando el escape de vapores de metanol ya que se trabaja a temperaturas muy próximas a la de ebullición de metanol.

2.1.2 Materias primas para la elaboración de la glicerina

Como materia prima se ha utilizado aceite de oliva y aceite de girasol de uso alimenticio de varias marcas comerciales.

2.1.3 Reactivos

Los reactivos que se han usado en esta etapa son los siguientes:

- Metanol de pureza 99% PANREAC
- Hidróxido de potasio en lentejas de pureza 98% PANREAC
- Fenolftaleína solución 1% RV PANREAC
- Carbonato sódico de pureza 99% MERCK
- Ácido clorhídrico 1M PANREAC

2.1.4 Descripción del procedimiento experimental

En esta primera etapa experimental se llevan a cabo los siguientes experimentos:

- Reacción de transesterificación del aceite vegetal.
- Determinación de la cantidad de KOH presente en la glicerina

■ Reacción de transesterificación del aceite vegetal

□ Introducción

La reacción de transesterificación tal y como se ha explicado en el apartado 2.1 es el proceso en el que los triglicéridos contenidos en el aceite vegetal reaccionan para producir una mezcla de ésteres de ácidos grasos y glicerina.

□ Procedimiento

Esta reacción se lleva a cabo en la instalación experimental que se muestra en la figura 2.1.

En primer lugar, se pesan 500 gramos de aceite en el mismo reactor. Después se coloca el reactor en la instalación experimental y se conecta el termopar para que el aceite alcance el valor de consigna de temperatura, en este caso 60 °C.

Mientras tanto, se pesan 110 gramos de metanol en un vaso de precipitados de 250 ml y 5 gramos de KOH en un vidrio de reloj.

Cuando el aceite ha alcanzado la temperatura de 60 °C se añaden el metanol y el KOH. En este momento se observa un cambio de color del aceite. Una vez añadidos todos los reactivos se cierra el reactor y se conectan el condensador y el agitador.

Esta reacción transcurre durante 3 horas a una temperatura constante de 60 °C. Pasado el tiempo de reacción, los productos obtenidos se trasvasan a un embudo decantador dónde tras unos minutos se observan dos fases, la correspondiente a la glicerina en la parte inferior y la correspondiente a los ésteres de ácidos grasos en la parte superior como se ve en la figura 2.2:



Figura 2.2 – Separación en dos fases

La separación de ambas fases se hace con cuidado para evitar que aparezcan restos de biodiesel en la glicerina. Una vez separadas, cada fase se conserva en recipientes separados. La glicerina se conserva en una botella color topacio de vidrio.

Una vez que se tiene la glicerina, ésta se ha de llevar al rotavapor para evaporar el metanol que se encuentra en exceso en la reacción.

En el rotavapor la muestra se mantiene durante unos 60 minutos a una temperatura de 60 °C y vacío de 0.6 bar.

El rotavapor se trata de un sistema formado por los equipos que se detallan a continuación:

- Heidolph Instrument Laborota 4000.
- Büchi Vac V-500 (Bomba de vacío).
- Büchi Vacuum Controller V-800 (Controlador de vacío).
- Julabo ED (Dedo frío).
- Julabo F25 (Controlador temperatura dedo frío).



Figura 2.3 - Rotavapor

Una vez que se ha concluido el proceso en el rotavapor se conserva la glicerina evaporada hasta su utilización en la reacción de transesterificación.

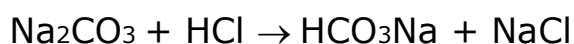
■ Determinación de la cantidad de KOH presente en la glicerina

□ Principio

Una vez obtenida la cantidad total de glicerina requerida para realizar todos los experimentos posteriores, se ha de determinar mediante una valoración ácido-base la cantidad de KOH que contiene esta glicerina.

□ Procedimiento

En primer lugar se ha de estandarizar la disolución de ácido clorhídrico frente a un patrón primario como es el carbonato de sodio. Para este fin, se toman 1.33 gramos de carbonato de sodio, se diluye con agua destilada, se añaden 5 gotas de fenolftaleína como indicador y se procede a la valoración con la disolución de ácido clorhídrico de la cual se pretende conocer su concentración. El viraje de la fenolftaleína se produce cuando el CO_3^{2-} se ha transformado en HCO_3^- según la siguiente reacción:



Una vez estandarizada la disolución de ácido clorhídrico, se diluye ésta hasta 0.0909 N. Se toman 10 ml de glicerina que son diluidos en agua destilada en un vaso de precipitados, se añaden 5 gotas de fenolftaleína como indicador y se procede a la valoración del hidróxido de potasio que contiene la glicerina. Debido a la dificultad en esta valoración para distinguir el cambio de color de viraje del indicador desde rosa hasta incoloro, se decidió hacer esta

valoración prescindiendo de indicador y haciendo el seguimiento de modo potenciométrico, es decir, midiendo el pH.

En el punto de equivalencia la concentración del ácido y la base deberán ser exactamente iguales y, por lo tanto se neutralizarán mutuamente. Teóricamente esto implica que la concentración de H^+ o OH^- , provenientes del ácido o la base sea cero. Sin embargo, como en ausencia de cualquier ácido o base la concentración de estos iones en el agua es igual a 10^{-7} , en el punto de equivalencia el pH debería ser igual a 7.

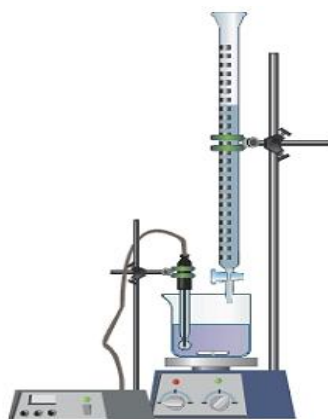


Figura 2.4 – Valoración con pH - metro

Se añade progresivamente el HCl sobre la disolución de KOH, midiendo a intervalos el pH registrado. Se continúa el proceso hasta sobrepasar el punto de equivalencia.

2.2 Reacción de transesterificación de glicerina

En este apartado se describe el método experimental seguido para la reacción de transesterificación de glicerina, principal objetivo de este proyecto.

2.2.1 Descripción de la instalación experimental

La planta experimental con la que se ha trabajado está situada en el laboratorio de Instrumentación, perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías de Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

En la figura 2.5 se muestra la instalación experimental donde se ha llevado a cabo la reacción de transesterificación de la glicerina previamente elaborada. Las reacciones se llevan a cabo de dos en dos, pero con condiciones diferentes en cada reactor.



Figura 2.5 – Reactores de transesterificación de glicerina

La instalación experimental está constituida por los siguientes equipos:

- Ultra termostato de circulación P-Selecta Frigiterm -10
- Placa calefactora IKA C-MAG HS7
- Reactor de vidrio de dos bocas de 500 ml de capacidad
- Recipiente para el baño de vidrio
- Sonda temperatura IKATRON ETS-D5
- Agitador magnético
- Condensador de vidrio

El reactor tiene dos entradas donde se colocan los siguientes elementos:

- Termómetro de contacto electrónico que controla la temperatura de la reacción, haciendo que ésta se mantenga constante en el valor de la consigna.
- Condensador refrigerado por agua procedente de un baño isoterma a 4°C.

2.2.2 Materia primas

Como materia prima se ha utilizado la glicerina elaborada en la etapa anterior.

2.2.3 Reactivos

Los reactivos que se han usado en esta etapa son los siguientes:

- Acetato de metilo de pureza 99% PANREAC
- Hidróxido de potasio en lentejas de pureza 98% PANREAC
- Acetona
- Metanol de pureza 99% CARLO ERBA
- Trietilenglicol de pureza 99% PANREAC
- Heptadecanoato de metilo de pureza 99,5% FLUKA

2.2.4 Descripción del procedimiento experimental

En esta segunda etapa experimental se llevan a cabo los siguientes experimentos:

- Estudio de repetibilidad del sistema
- Estudio de la influencia de la variable catalizador
- Seguimiento temporal de la reacción durante 9 y 30 horas
- Reacción de transesterificación de la glicerina

■ Estudio de repetibilidad del sistema

□ Principio

Previo al comienzo de los experimentos ha de estudiarse la precisión del sistema. Se entiende por precisión, el grado de concordancia entre resultados de mediciones obtenidas independientemente bajo condiciones previamente establecidas [76].

La medida de la precisión suele expresarse generalmente en términos de imprecisión y se calcula como la desviación estándar de los resultados de las mediciones, es decir, una mayor precisión se refleja por una menor desviación estándar.

Se entiende por repetibilidad del sistema la precisión bajo condiciones en las que los resultados de una medición se obtienen con el mismo método, con el mismo operador, utilizando el mismo instrumento de medida y durante un corto intervalo de tiempo [76].

□ Procedimiento

El estudio de repetibilidad se lleva a cabo en la instalación mostrada en la figura 2.5, como se puede ver en la figura, la instalación consta de dos reactores por lo que los pasos que se describen en este apartado se llevan a cabo por duplicado. Las condiciones experimentales de la reacción son las siguientes:

Tabla 2.1 - Condiciones experimentales

Temperatura, °C	Relación molar AcMe:glicerina	Tiempo, horas	Peso glicerina, gramos
55	12:1	3	30

En primer lugar se pesan 278 gramos aproximadamente de acetato de metilo en un vaso de precipitados y se añaden al reactor de una sola boca que ya contiene el agitador magnético. El reactor se coloca en el baño, se coloca el termopar también en el baño y el condensador por el que circula refrigerante a 4 °C, entonces se conecta la placa para que empiece a calentar el acetato de metilo hasta la temperatura de 55 °C, temperatura a la que se lleva a cabo la reacción.

Mientras tanto, se pesan 30 gramos de glicerina aproximadamente en el reactor de dos bocas.

Cuando el acetato de metilo ha alcanzado la temperatura de 55°C, se trasvasa el acetato de metilo al reactor que contiene la glicerina con el agitador magnético y este reactor se coloca en el baño. La reacción se deja que transcurra durante 3 horas a una temperatura constante de 55 °C.

Después del tiempo de reacción se conservan los productos en el mismo reactor hasta el día siguiente. Pasado este tiempo se lleva la muestra al rotavapor para evaporar el metanol que se ha podido formar junto con el acetato de metilo que se encuentra en exceso, ya que la relación molar usada en este caso es 12:1. La muestra se mantiene en el rotavapor durante unos 20 minutos a una temperatura de 30 °C y vacío de 0.6 bar.

Una vez que se ha completado el proceso en el rotavapor, se ha de preparar la muestra para ser analizada en el cromatógrafo.

Se pesan 0.05 gramos de la muestra y se diluyen con 5 ml de metanol que es utilizado como disolvente. A continuación se toma la micro jeringa y se homogeniza con diclorometano y posteriormente con la muestra. Con esta micro jeringa se toma 1 µl de muestra y se inyecta para ser analizada en el cromatógrafo.

■ Estudio de la influencia de la variable catalizador

□ Principio

La transformación de la glicerina en productos como los acetatos de glicerina es un proceso conocido en la literatura, pero que debería aumentar su rendimiento para tratar grandes cantidades de glicerina [79].

En la bibliografía existen muchos estudios que tratan de buscar qué catalizadores son eficaces y también qué cantidades se han de añadir, para la reacción de glicerina con ácido acético para obtener productos acetilados, por ejemplo Lu y Ma consiguieron un rendimiento del 87% para la triacetina usando una resina de intercambio iónico ácida y sulfato de magnesio a temperatura ambiente y 72 horas como tiempo de reacción [80]. Zhang y Yuan usaron ácido fosfotungstíco como catalizador, un 3.8% en masa de catalizador respecto al reactante, 135-155 ° C como temperatura y 7 horas como tiempo de reacción, con estas condiciones consiguieron un rendimiento del 84.6% [81]. Ding y cols usaron $H_3PW_{12}O_{40}$ como catalizador, obteniendo un rendimiento y una pureza de >98% y >99% respectivamente [82].

Para la misma reacción de glicerina con ácido acético para obtener productos acetilados, existen numerosas patentes de catalizadores que resultan eficaces para la síntesis de acetatos de glicerina como [83], [84], [85], [86].

Una vez revisada la bibliografía y comprobado que existen cuantiosos autores interesados en el estudio de la adición de distintos catalizadores y en el análisis de la influencia de la adición de distintas cantidades de éstos para la reacción de glicerina con ácido acético, resulta interesante llevar a cabo un experimento previo al diseño de experimentos doblando la cantidad de catalizador presente en la muestra para comprobar la influencia de la variable catalizador en la producción de acetatos de glicerina.

□ Cálculos previos

Tal y como se ha determinado, la muestra de glicerina contiene un 3.95% en peso de catalizador KOH. Para obtener una muestra con el doble de catalizador, se ha de preparar una muestra con un contenido en KOH del 7.90 % en masa.

Se toma una muestra de 30 gramos de glicerina para el experimento, por tanto esta muestra ya contiene 1.18 gramos de KOH.

$$30\text{gramos} * \frac{3.95}{100} = 1.18 \text{ gramos KOH}$$

Para obtener una muestra de glicerina con un 7.90% en masa de catalizador se han de añadir 1.18 gramos de KOH.

□ Procedimiento

El estudio de la influencia de la variable catalizador se lleva a cabo en la instalación mostrada en la figura 3.7, como se puede ver en la figura la instalación consta de dos reactores por lo que los pasos que se describen a continuación se llevan a cabo por duplicado.

Además esta reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones de temperatura, tiempo y relación molar que la reacción anterior dedicada a comprobar la repetibilidad del sistema a fin de comparar los resultados. Las condiciones experimentales son las siguientes:

Tabla 2.2 - Condiciones experimentales

Temperatura, °C	Relación molar AcMe:glicerina	Tiempo, horas	Peso glicerina, gramos
55	12:1	3	30

En primer lugar se pesan 278 gramos de acetato de metilo en un vaso de precipitados y 1.18 gramos de KOH y se añaden al reactor de una sola boca que ya contiene el agitador magnético. El reactor se coloca en el baño, se coloca el termopar también en el baño y el condensador por el que circula refrigerante a 4 °C, entonces se conecta la placa para que empiece a calentar el acetato de metilo junto al catalizador hasta la temperatura de 55 °C, temperatura a la que se lleva a cabo la reacción.

Mientras tanto, se pesan 30 gramos de glicerina aproximadamente en el reactor de dos bocas.

Cuando el acetato de metilo junto al catalizador han alcanzado la temperatura de 55°C, se trasvasa el acetato de metilo y el catalizador al reactor que contiene la glicerina con el agitador magnético y este reactor se coloca en el baño. La reacción se deja que transcurra durante 3 horas a una temperatura constante de 55 °C.

Después del tiempo de reacción se conservan los productos en el mismo reactor hasta el día siguiente. Pasado este tiempo se lleva la muestra al rotavapor para evaporar el metanol que se ha podido formar junto con el acetato de metilo que se encuentra en exceso, ya que la relación molar usada en este caso es 12:1. La muestra se mantiene en el rotavapor durante unos 20 minutos a una temperatura de 30 °C y vacío de 0.6 bar.

Una vez que se ha completado el proceso en el rotavapor, se ha de preparar la muestra para ser analizada en el cromatógrafo de gases.

Se pesan 0.05 gramos de la muestra y se diluyen con 5 ml de metanol que es utilizado como disolvente. A continuación se toma la micro jeringa y se homogeniza con diclorometano y posteriormente con la muestra. Con esta micro jeringa se toma 1 µl de muestra y se inyecta para ser analizada en el cromatógrafo de gases.

■ Seguimiento temporal de la reacción durante 9 y 30 horas

□ Principio

Previo al diseño de experimentos es necesario estudiar el comportamiento de la reacción a lo largo del tiempo y comprobar en que instante del tiempo se alcanza el equilibrio. Con estos datos se determinará el tiempo de reacción que será tomado en el diseño de experimentos como un parámetro constante, es decir, no se tendrá en cuenta como una variable.

Todos los procesos químicos evolucionan desde los reactivos hasta la formación de productos a una velocidad que cada vez es menor, ya que a medida que transcurren, hay menos cantidad de reactivos. Por otro lado, según van apareciendo las moléculas de los productos, estas pueden reaccionar entre sí y dar lugar nuevamente a reactivos, y lo hacen a una velocidad mayor, ya que cada vez se encuentran en mayor número.

El proceso continúa hasta que la velocidad de formación de los productos es igual a la velocidad de descomposición de éstos para formar nuevamente los reactivos. Es decir, se llega a la formación de un estado dinámico en el que las concentraciones de todas las especies reaccionantes (reactivos y productos) permanecen constantes. Ese estado se conoce como equilibrio químico.

□ Procedimiento

El seguimiento temporal de la reacción se lleva a cabo en la instalación mostrada en la figura 2.5, en este caso la reacción no se lleva a cabo por duplicado si no que el seguimiento se hace en un solo reactor. Las condiciones experimentales para ambas reacciones son las que se muestran a continuación:

Tabla 2.3 - Condiciones experimentales

Temperatura, °C	Relación molar AcMe:glicerina	Tiempo, horas	Peso glicerina, gramos	Cantidad catalizador KOH añadida, %*
55	12:1	9	30	3,95
55	12:1	30	30	3,95

* La cantidad de catalizador añadida en tanto por ciento está referido al peso de la glicerina

En primer lugar se pesan 278 gramos de acetato de metilo en un vaso de precipitados y 1.18 gramos de KOH y se añaden al reactor que ya contiene el agitador magnético. El reactor se coloca en el baño, se coloca el termopar también en el baño y el condensador por el que circula refrigerante a 4 °C, entonces se conecta la placa para que empiece a calentar el acetato de metilo junto al catalizador hasta la temperatura de 55 °C, temperatura a la que se lleva a cabo la reacción.

Mientras tanto, se pesan 30 gramos de glicerina en el reactor.

Cuando el acetato de metilo junto al catalizador han alcanzado la temperatura de 55°C, se trasvasa el acetato de metilo y el catalizador al reactor que contiene la glicerina con el agitador magnético y este nuevo reactor se coloca en el baño.

Para el caso del seguimiento durante 9 horas, cada 30 minutos se toma una muestra del reactor con una pipeta Pasteur, se trasvasa a un vial y se deja en un baño con hielo durante

15 minutos, como se ve en la figura 2.6, con el fin de detener la reacción en caso de que no se haya alcanzado el equilibrio.

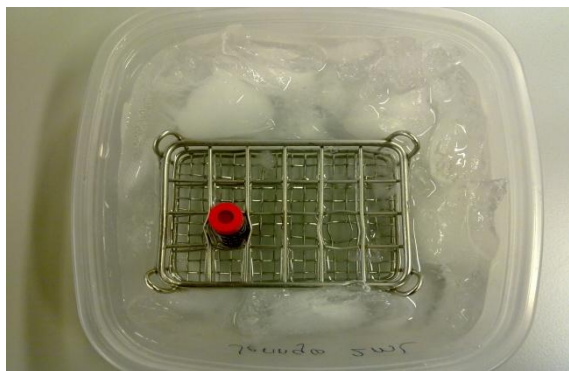


Figura 2.6 --- Baño de hielo

Para el caso del seguimiento durante 30 horas, el procedimiento que se sigue es muy similar al del seguimiento durante 9 horas, salvo por los tiempos de toma de muestras ya que en este caso al tratarse de una reacción de 30 horas, las muestras se toman cada hora durante el horario de la jornada laboral.

Después del tiempo de enfriamiento en el baño de hielo, se prepara la muestra para ser analizada en el cromatógrafo. Se pesan 0.05 gramos de la muestra y se diluyen con 5 ml de metanol que es utilizado como disolvente. A continuación se toma la micro jeringa y se homogeniza con diclorometano y posteriormente con la muestra. Con esta micro jeringa se toma 1 μ l de muestra y se inyecta para ser analizada en el cromatógrafo. Este proceso requiere 18 repeticiones, una por cada muestra tomada.



Figura 2.7 --- Muestras tomadas cada 30 minutos

Una vez que ha transcurrido el tiempo de reacción, el producto de reacción se lleva al rotavapor para evaporar el metanol que se ha podido formar junto con el acetato de metilo que se encuentra en exceso, ya que la relación molar usada en este caso es 12:1. La muestra se mantiene en el rotavapor durante unos 20 minutos a una temperatura de 30 °C y vacío de 0.6 bar.

Una vez que se ha completado el proceso en el rotavapor, se ha de preparar la muestra para ser analizada también en el cromatógrafo.

■ Reacción de transesterificación de la glicerina

Una vez comprobada la buena repetibilidad del sistema, la influencia de la variable catalizador y determinado el tiempo de reacción se procedió a llevar a cabo un estudio sistemático de la influencia de diferentes parámetros de operación sobre la reacción de transesterificación de la glicerina.

□ Procedimiento

El estudio de esta reacción se ha llevado a cabo en la instalación mostrada en la figura 2.5, como se puede ver en la figura la instalación consta de dos reactores pero en este caso las reacciones no se llevan a cabo por duplicado, las condiciones de reacción en cada reactor son diferentes.

En primer lugar se pesa la cantidad de acetato de metilo y los gramos de KOH que indique el diseño y se añaden al reactor que ya contiene el agitador magnético. El reactor se coloca en el baño, se coloca el termopar también en el baño y el condensador por el que circula refrigerante a 4 °C, entonces se conecta la placa para que empiece a calentar el acetato de metilo junto al catalizador hasta la temperatura indicada por el diseño en cada caso. Mientras tanto, se pesan 30 gramos de glicerina en el reactor de dos bocas.

Cuando el acetato de metilo junto al catalizador han alcanzado la temperatura de reacción, se trasvasa el acetato de metilo y el catalizador al reactor que contiene la glicerina con el agitador magnético y este nuevo reactor se coloca en el baño. La reacción se deja que transcurra durante un tiempo de 20 horas a la temperatura constante de reacción

Después del tiempo de reacción se lleva la muestra al rotavapor para evaporar el metanol que se ha podido formar junto con el acetato de metilo que se encuentra en exceso. Las condiciones que se aplican en el rotavapor son 30°C de temperatura y 0,6 bar de presión.

Una vez que se ha completado el proceso en el rotavapor, se ha de preparar la muestra para ser analizada en el cromatógrafo.

Se pesan 0.05 gramos de la muestra y se diluyen con 5 ml de disolución patrón de heptadecanoato de metilo que es utilizado como disolvente. A continuación se toma la micro jeringa y se homogeniza con diclorometano y posteriormente con la muestra. Con esta micro jeringa se toma 1 µl de muestra y se inyecta para ser analizada en el cromatógrafo.

2.3 Diseño de experimentos para la reacción de transesterificación de glicerina

2.3.1 Metodología de trabajo

Para el estudio de las condiciones óptimas de reacción para la reacción de transesterificación de la glicerina, se han considerado las variables de proceso mostradas en la tabla 2.4 con los respectivos intervalos de variación:

Tabla 2.4 – Factores y niveles del proceso

FACTOR	Nivel -1	Nivel 0	Nivel +1
Cantidad de KOH, % peso	0.00	2.50	5.00
Relación molar, AcMe:glicerina	6.00	9.00	12.00
Temperatura, °C	40.00	48.50	57.00

Se cuenta con tres factores y dos niveles en cada uno. El objetivo de la variación es determinar la posible influencia de dichos factores y de sus efectos combinados sobre la variable respuesta. También determinar aquellos valores con los que se maximice la variable respuesta.

El diseño experimental se ha realizado con el programa Design-Expert 6.0.6®. Se trata de un diseño factorial que cuenta con $2^3 = 8$ experimentos, más 4 puntos centrales en la superficie de respuesta, en total 12 experimentos.

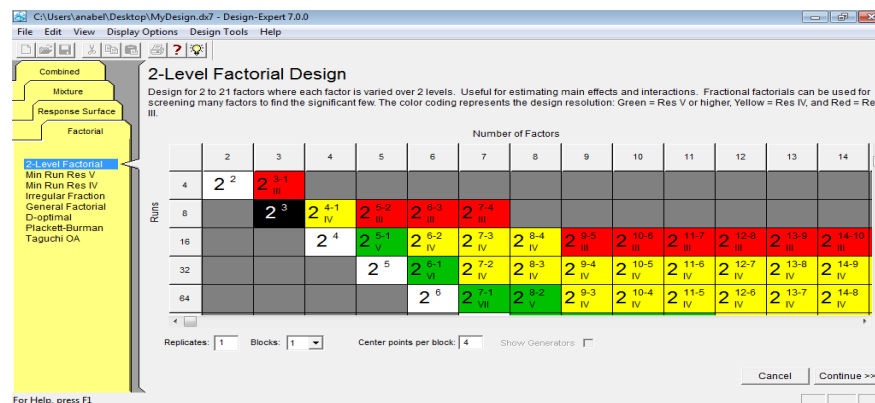


Figura 2.8 – Diseño del experimento con Design-Expert 6.0.6®.

Los experimentos realizados, denotados como Run, se muestran en la tabla 2.5, son el resultado de la combinación de los factores y niveles seleccionados.

Tabla 2.5 – Matriz de experimentos

Run	Temperatura, °C	Relación molar, AcMe:glicerina	Cantidad de KOH,% peso
1	57.00	12.00	5.00
2	48.50	9.00	2.50
3	48.50	9.00	2.50
4	40.00	6.00	0.00
5	40.00	12.00	5.00
6	57.00	12.00	0.00
7	40.00	12.00	0.00
8	48.50	9.00	2.50
9	48.50	9.00	2.50
10	57.00	6.00	5.00
11	40.00	6.00	5.00
12	57.00	6.00	0.00

Tras el análisis de los resultados obtenidos, detallados en el Anexo de Resultados, se amplió el modelo mediante métodos de superficie de respuesta, RSM (*Response Surface Methods*). Los experimentos que se obtienen fruto del aumento del diseño son los siguientes:

Tabla 2.6 – Matriz de experimentos

Run	Temperatura, °C	Relación molar, AcMe:glicerina	Cantidad de KOH,% peso
1	57.00	12.00	5.00
2	48.50	9.00	2.50
3	48.50	9.00	2.50
4	40.00	6.00	0.00
5	40.00	12.00	5.00
6	57.00	12.00	0.00
7	40.00	12.00	0.00
8	48.50	9.00	2.50
9	48.50	9.00	2.50
10	57.00	6.00	5.00
11	40.00	6.00	5.00
12	57.00	6.00	0.00
13	40.00	9.00	2.50
14	57.00	9.00	2.50
15	48.50	6.00	2.50
16	48.50	12.00	2.50
17	48.50	9.00	0.00
18	48.50	9.00	5.00
19	48.50	9.00	2.50
20	48.50	9.00	2.50
21	48.50	9.00	2.50
22	48.50	9.00	2.50

Los datos obtenidos de cada experimento se someten al análisis ANOVA para contrastar la posible influencia de los factores considerados.

2.3.2 Influencia paramétrica

Como se ha explicado anteriormente, el análisis ANOVA estima las causas de variación de la respuesta, para contrastar si se debe a la influencia de los factores o al error. Las estimaciones se han llevado a cabo en todos los casos con un nivel de confianza del 95%, o la que es lo mismo con una significación del 5% ($\alpha = 0.05$). El programa Design-Expert® evalúa tanto el efecto de los factores por separado como su interacción, considerando todas las posibilidades. La información relativa al contraste viene dada en forma de tabla ANOVA. Una probabilidad menor de 0,05 indicará que el efecto es estadísticamente significativo.

Además de obtener qué factores influyen significativamente en la respuesta observada, una vez realizado el ANOVA, se puede calcular la bondad con que ese modelo empírico, siempre lineal para diseños 2^k , representa el espacio experimental que se ha investigado. Para ello es posible calcular la regresión del modelo, R^2 , expresada en tanto por ciento como:

$$R^2 = \frac{SC_{Modelo}}{SCT} \cdot 100 \quad [2.1]$$

En el caso de que el modelo ajustara perfectamente los datos experimentales, la regresión sería del 100%. Esto raramente ocurre así, dado que la suma de cuadrados del error

residual SCE es distinta de cero. A su vez esta SCE se puede dividir en dos términos, la suma de cuadrados del error puro, calculada a partir de las réplicas del diseño, y la suma de cuadrados debida a la falta de ajuste, que, en un diseño 2^k con punto central se puede achacar a la curvatura. Por tanto, se pueden dar distintas situaciones:

- R^2 elevada: el error es pequeño y no hay curvatura del modelo. El modelo serviría para predecir con precisión el valor de la respuesta, dentro del intervalo experimental.
- R^2 baja: el error es pequeño y se observa curvatura. El modelo no es adecuado para predecir la respuesta observada. Con el fin de aumentar la regresión es necesario añadir nuevos términos al modelo, normalmente se trata de términos cuadráticos que se calculan ampliando el diseño experimental con distintos niveles de factores.
- R^2 baja: el error es grande y no se observa curvatura. En este caso con el fin de mejorar el modelo es necesario disminuir el error, actuando sobre el sistema experimental. Usar el modelo obtenido para predecir la variable respuesta implica una incertidumbre importante, sin embargo puede ser posible identificar los factores que más influencia ejercen en la respuesta.

2.4 Métodos de análisis

2.4.1. Cromatografía

La cromatografía está clasificada como una técnica analítica que se utiliza para la separación de los distintos componentes de una muestra, previa a su posterior identificación por medio de métodos instrumentales. Entre los distintos tipos de cromatografía que existen, en este proyecto se ha utilizado la cromatografía de gases. Su aplicación es especialmente relevante en muestras con componentes orgánicos complejos y en general en muestras que contengan especies volátiles o que puedan ser volatilizadas [89].

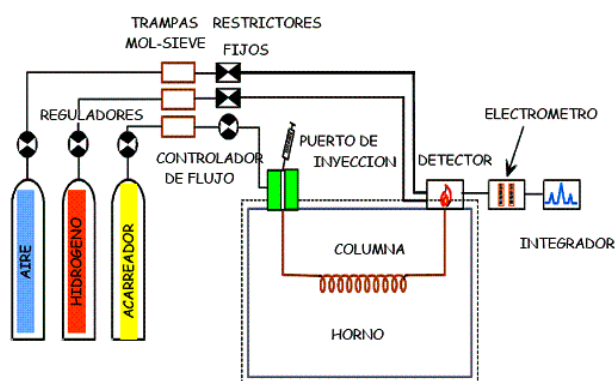


Figura 2.9 – Cromatografía de gases

El cromatógrafo que se ha utilizado dispone de un detector de ionización de llama, FID. Éste es un detector utilizado en cromatografía de gases. Es uno de los detectores más usados y versátiles. Básicamente es un quemador de hidrógeno/oxígeno, donde se mezcla el efluente de la columna (gas portador y analito) con hidrógeno. Inmediatamente, este gas mezclado se enciende mediante una chispa eléctrica, produciéndose una llama de alta temperatura. La mayoría de compuestos orgánicos al someterse a altas temperaturas pirolizan y se producen iones y electrones, que son conductores eléctricos. Este hecho se aprovecha estableciendo una diferencia de potencial de unos centenares de voltios entre la parte inferior del quemador y

un electrodo colector situado por encima de la llama. La corriente generada es baja (del orden de los 10^{-12} A), por lo tanto debe ser amplificada mediante un amplificador de alta impedancia.

El proceso de ionización que se da en la llama es complejo, pero se puede aproximar el número de iones producidos al número de átomos de carbono transformados en la llama. Esto produce que sea un detector sensible a la masa (al número de átomos de carbono que salen de la columna) más que a la concentración, por lo tanto no le afectan demasiado los cambios en el flujo de salida.

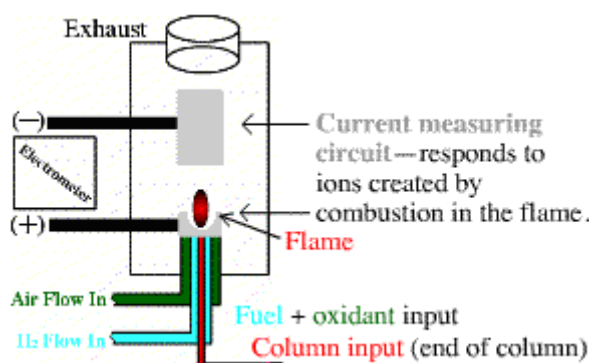


Figura 2.10 – Detector de ionización de llama

El cromatógrafo utilizado es de la marca Agilent 6890 plus, que incorpora un detector de ionización llama FID. La columna es capilar Agilent DB-225MS con una longitud de 30 metros, un diámetro interno de 250 μm y 0,25 μm de espesor. El modo de inyectar la muestra en el aparato es el denominado “split”, que se basa en la división de la muestra inyectada. Se utiliza para ello una jeringa de 10 μL previamente homogeneizada.

En la calibración de las condiciones óptimas de operación, se ha utilizado una rampa de temperatura como solución al problema general de elución, fenómeno de no separarse claramente los picos de cada componente de la muestra, y las características de los parámetros se recogen en la tabla 2.7.

Tabla 2.7 – Parámetros del cromatógrafo

Parámetro		Valor óptimo
T ^a inyector		250 °C
Detector FID		250 °C
Flujo constante		1 ml/min
Split ratio		35/1
Incremento	Rampa de T ^a	Tiempo de permanencia
-	170 °C	3 min
3°C / min	203 °C	14 min

Como ya se ha explicado, la muestra se inyecta mediante una micro jeringa y ésta es arrastrada por el gas portador a la columna donde los compuestos que la conforman se separan debido a la diferente interacción de cada uno de ellos al atravesarla. De esta manera cada componente es retenido en un determinado tiempo llamado tiempo de retención, apareciendo en el cromatograma cada uno de los picos, según el tiempo que tarde el compuesto en atravesar la columna.

En la figura 2.11 se muestra un cromatograma que sirve como ejemplo para mostrar los diferentes tiempos de retención de los productos de la reacción de estudio. En el eje de

ordenadas se representa la señal que recibe el detector, que normalmente suelen ser intensidades (A, pA). El eje de abscisas representa el tiempo de análisis en minutos.

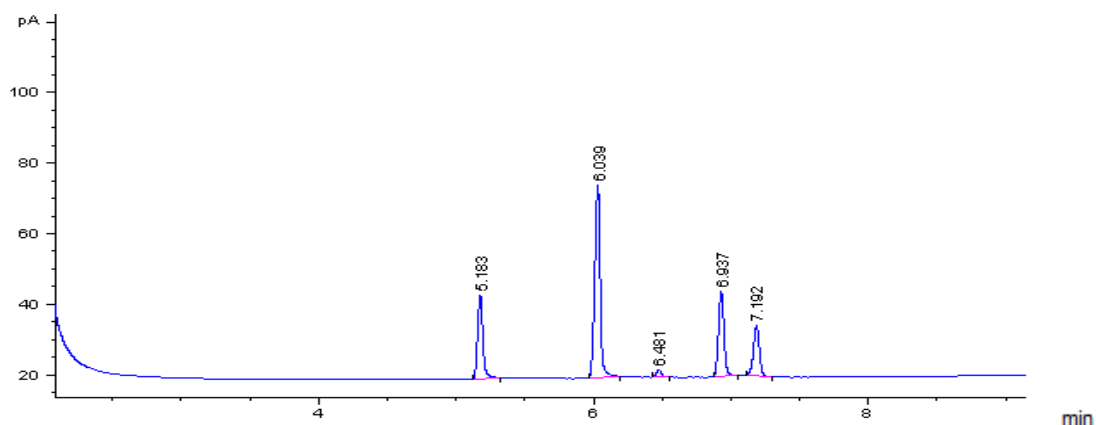


Figura 2.11 – Cromatograma

En la tabla 2.8, se muestran los productos de la reacción objeto de estudio ordenados por tiempo de salida de la columna.

Tabla 2.8 – Tiempos de retención

Compuesto	Tiempo de retención, min
Glicerina	5,2
MAG	6,0
TAG	6,5
Isómero de DAG	6,9
Isómero de DAG	7,2

2.4.2 Función de calibración

Se utilizan calibrados en los que existe una relación lineal o polinómica entre la señal analítica (y) y la concentración (x), tomando precauciones experimentales para asegurar que el ajuste de los datos de la respuesta se conserve en un amplio margen de concentraciones.

■ Función de calibración para la glicerina

La función de calibración se obtiene a partir del método de regresión polinómica con los datos experimentales determinados en el laboratorio.

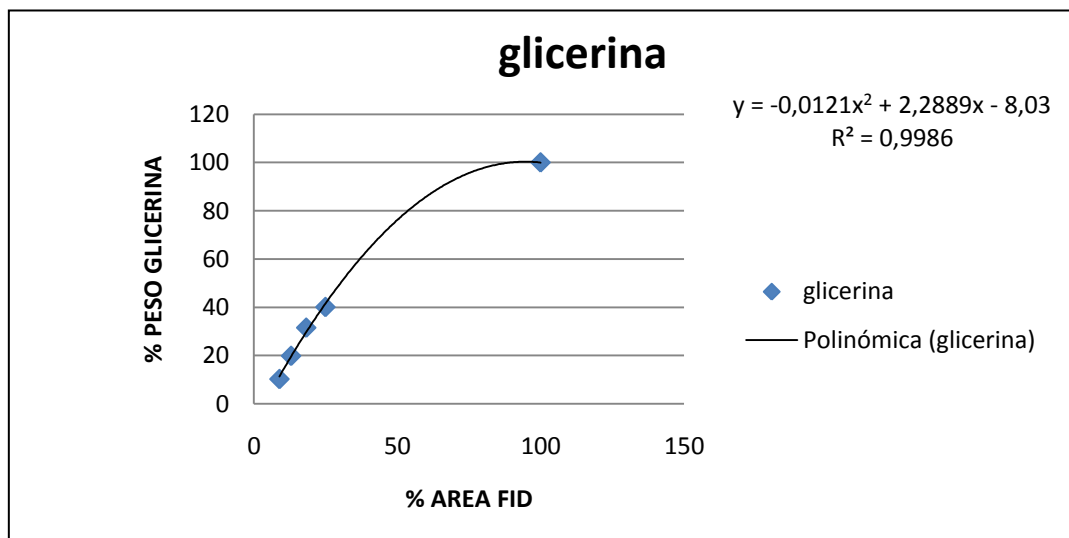


Figura 2.12 – Función de calibración para la glicerina

$$Y = -0,0121 \cdot X^2 + 2,2889 \cdot X - 8,03 \quad [2.2]$$

Donde:

Y % en peso de glicerina
 X área en % del FID

■ Función de calibración para la TAG

La función de calibración para la TAG se obtiene a partir del método de regresión lineal con los datos experimentales determinados en el laboratorio análogamente al caso anterior.

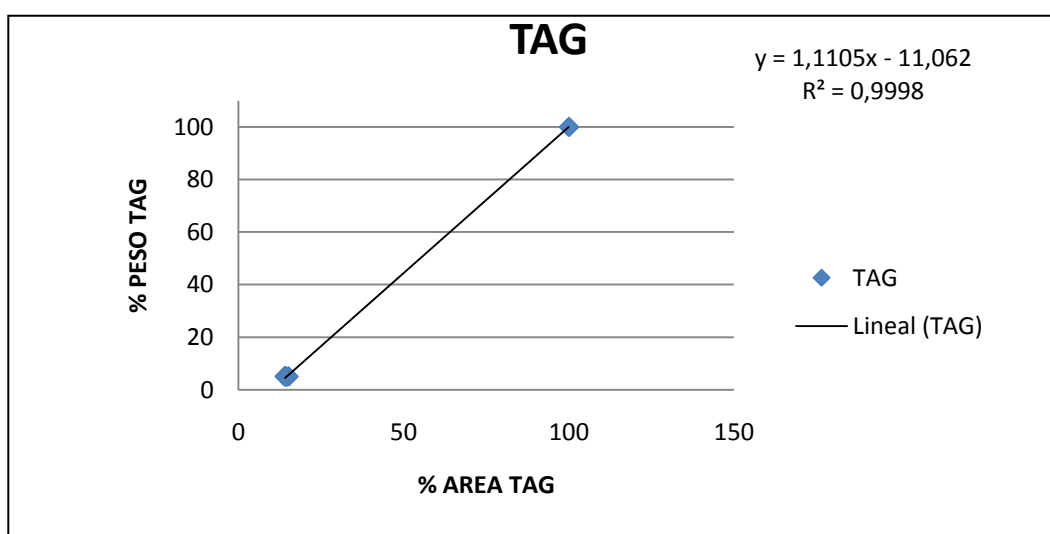


Figura 2.13- Función de calibración para la TAG

A partir de la gráfica 2.13 se comprueba experimentalmente que el % de área proporcionado por el FID es muy superior al % peso experimental de TAG. El valor medio de %

de área obtenido para la TAG es de 1,87% lo que supone -8,98% en peso de TAG en la muestra según la función de calibración obtenida.

Evidentemente este resultado no es verosímil, este hecho puede explicarse debido a que la cantidad experimental de TAG presente en la muestra es tan pequeña que no puede ser cuantificada en el FID. Por esta razón, se ha decidido aproximar a cero la cantidad de TAG obtenida en los productos de reacción.

■ Función de calibración para la MAG y DAG

Debido a la gran similitud entre los puntos de ebullición de la MAG (253 °C) y la DAG (259 °C) resulta muy costosa la separación de estos compuestos, por esta razón se cuantifican de manera conjunta.

Además, gracias a la aproximación hecha para la TAG y la función de calibración calculada para la glicerina la cuantificación de la mezcla MAG + DAG se puede determinar por diferencia, es decir:

$$100\% \text{ peso productos} = \% \text{ peso glicerina} + \% \text{ peso mag+dag} \quad [2.3]$$

ANEXO 3:

DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Anexo 3: Diseño de Experimentos

Este anexo incluye una revisión teórica sobre el *Diseño de Experimentos* y el *Análisis de Varianza*, es decir, el fundamento de estas herramientas estadísticas, para una mayor comprensión de los cálculos realizados por el software Design-Expert 6.0.6 ®.

3.1 Introducción

Un área de aplicación esencial de la estadística es la evaluación y contraste de los resultados obtenidos en los experimentos realizados, aunque no hay que olvidar el innegable valor en la planificación y diseño de experimentos.

Cuando se pretende conocer si uno o varios factores tienen efecto o no sobre una determinada variable de interés, las técnicas de *Diseño Experimental* o *Design of Experiments* (DOE) ofrecen un modo objetivo de establecer tanto la existencia o no de influencia, como la importancia relativa de ésta en la respuesta estudiada. Para el análisis de los datos obtenidos, la herramienta utilizada es el *Análisis de Varianza* o *Análisis of Variance* (ANOVA).

3.2 Diseño de experimentos, DOE

Un experimento diseñado es una prueba, o serie de pruebas, en las que se introducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema, de manera que sea posible observar los cambios en la respuesta de salida. El diseño de experimentación tiene como objetivos:

- Identificar los factores que influyen en el resultado de un experimento.
- Determinar el mejor valor de los factores o variables influyentes en la respuesta, de un modo que su variabilidad sea pequeña y se aproxime al valor nominal deseado.
- Minimizar los efectos de los factores incontrolables.
- Utilizar el análisis estadístico para separar y evaluar los efectos de los factores implicados.

En muchas ocasiones, aún realizando el experimento en las mismas condiciones del factor controlable, se obtienen diferentes valores de la variable respuesta. Uno de los principios básicos del DOE consiste en la necesidad de repetir varias veces un mismo experimento, es decir, hay que realizar réplicas, con el fin de determinar el error experimental.

Los diferentes valores que puede tomar un factor reciben el nombre de niveles. Es importante que las réplicas sean auténticas, se debe repetir el experimento paso por paso, de modo completo.

Además los experimentos se realizan en un orden aleatorio, ya que mediante la aleatorización se reduce el sesgo debido a errores aleatorios en las mediciones [87].

Otra cuestión de interés del DOE es analizar si hay interacción entre dos o más factores influyentes en la respuesta. Los experimentos realizados serán factoriales, lo que significa que todos los valores de los factores se cruzan entre sí en los experimentos.

En el estudio experimental realizado en este Proyecto de Fin de Carrera, los factores cuya influencia se ha analizado han sido la cantidad de KOH usada como catalizador en la

transesterificación, la temperatura y la relación molar acetato de metilo : glicerina. Para cada uno de los factores se han usado dos niveles, como se indica en el apartado siguiente.

3.3 Análisis de la varianza, ANOVA

El análisis de la varianza es una técnica estadística que se utiliza para separar y estimar las diferentes causas de variación debida al error aleatorio y a cualquier otra variación provocada por los cambios en los factores considerados. De este modo, se puede contrastar si una alteración del factor de control conduce a diferencias significativas en los valores medios obtenidos [87].

Para la aplicación de este modelo, las variables aleatorias resultado de los experimentos, deben cumplir las siguientes hipótesis básicas [87].

- Los factores son independientes (**Independencia**);
- Las respuestas siguen la distribución normal (**Normalidad**);
- Las respuestas poseen igualdad de varianza (**Homocedasticidad**).

Para familiarizarse con los términos y nomenclatura de esta técnica, a continuación se explica la aritmética de cálculo del ANOVA para un ejemplo sencillo de un único factor A de “a” niveles (número de valores distintos que puede tomar el factor). Se considera la realización de “n” réplicas para cada nivel del factor. En total n·a respuestas.

El ANOVA descompone la respuesta X_{ij} (j-ésima respuesta del nivel i-ésimo) de la forma:

$$X_{ij} = \mu_i + \varepsilon_{ij} \quad [3.1]$$

$i = 1, 2, 3, \dots, a;$

$j = 1, 2, 3, \dots, n;$

Donde:

$$\mu = \text{media global} = \frac{\sum_{i=1}^a \mu_i}{a};$$

$$\mu_i = \text{Media del } i\text{-ésimo nivel del factor} = \frac{\sum_{j=1}^n \mu_{ij}}{n};$$

ε_{ij} = error aleatorio

El efecto del factor en un nivel se define como:

$$\alpha_i = \mu_i - \mu \quad \text{donde} \quad \sum_{i=1}^a \alpha_i = 0$$

Para estudiar los parámetros del modelo, se consideran los estimadores de máxima verosimilitud (MV), aquellos que mejor representan el comportamiento de los datos. A continuación se muestran en la tabla 3.1, los estimadores MV para cada uno de los parámetros del modelo.

Sustituyendo los estimadores en la ecuación anterior y reordenando los términos, la ecuación del modelo queda:

$$y_{ij} - y_{00} = \alpha_i + \varepsilon_{ij} \quad [3.2]$$

Tabla 3.1 – Estimadores de máxima verosimilitud

Parámetro	Estimador MV
μ	$\bar{y}_{..} = \frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n X_{ij}}{n \times a}$
μ_i	$\bar{y}_{.i} = \frac{\sum_{j=1}^n X_{ij}}{n}$
α_i	$\hat{\alpha}_i = \bar{y}_{.i} - \bar{y}_{..} = \frac{\sum_{j=1}^n X_{ij}}{n} - \frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n X_{ij}}{n \times a}$
σ^2	$\hat{\sigma}^2 = \frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_i)^2}{a(n-1)} \equiv CME$

Elevando al cuadrado y desarrollando los términos de la ecuación obtenida con los estimadores de la tabla 3.1, se obtiene la llamada identidad de la suma de cuadrados:

$$SS_T = SS_F + SS_E \quad [3.3]$$

Donde:

- **Suma de cuadrados Total (SST):** Indica la variabilidad total de los datos.

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \bar{X})^2$$

- **Suma de cuadrados del Factor (SSF):** Indica la variabilidad debida al factor.

$$SS_F = n \sum_{i=1}^a (\bar{X}_i - \bar{X})^2$$

- **Suma de cuadrados del Error Residual (SSE):** Indica la variabilidad debido al error (factores no controlables).

$$SS_E = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_i)^2 \quad [3.4]$$

Siendo:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n X_{ij}}{n \times a} \quad y \quad \bar{X}_i = \frac{\sum_{j=1}^n X_{ij}}{n}$$

La identidad de la suma de cuadrados, para conocer si el factor influye, se basa en si pesa más en la variabilidad la identidad de la suma de cuadrados del factor (influye el factor) o la suma de cuadrados del error (no influye el factor).

Los grados de libertad de las sumas de cuadrados representan un número de sumandos independientes dentro de la suma de cuadrados [87], [88].

$$g.l. (SCT) = g.l. (SCA) + g.l. (SCE) \quad [3.5]$$

Donde:

$$\begin{aligned} g.l. (SCT) &= a \times n - 1 \\ g.l. (SCA) &= a - 1 \\ g.l. (SCE) &= a \times (n - 1) \end{aligned}$$

Si dividimos las sumas de los cuadrados por sus correspondientes grados de libertad se obtienen los cuadrados medios, que son estimadores de varianza (miden variabilidad). Así los cuadrados medios del error y del factor A se definen como:

- **Cuadrados medios del Error (CME):** Es el estimador de la varianza de la población (σ^2).

$$CME = \frac{SCE}{g.l._{residual}} = \frac{SCE}{a \times (n - 1)}$$

- **Cuadrados medios del Factor (CMA):** Si no hubiera efecto del factor, ambos estimadores serían iguales.

$$CMA = \frac{SCA}{g.l._{factor}} = \frac{SCA}{a - 1}$$

Para la comparación de los estimadores de varianza se utiliza el *Test F* (Fisher). El estadístico de prueba del contraste, es decir, el obtenido con los resultados será:

$$F = \frac{CMA}{CME}$$

En el desarrollo anterior, con un solo factor, el ANOVA indicaría únicamente si hay o no influencia del mismo en la respuesta observada. Normalmente se considera más de un factor,

en el presente trabajo se han variado tres (% KOH en la reacción de transesterificación, relación molar acetato de metilo : glicerina y temperatura), por lo que puede ocurrir que aparezcan lo que se denomina “interacciones” entre los distintos factores. Físicamente una interacción indica que el cambio en la respuesta obtenida al modificar un factor depende del nivel al que esté otro de los factores experimentales

Existen distintos diseños experimentales que se pueden elegir a la hora de realizar un estudio experimental. En el presente trabajo se ha elegido uno de los más sencillos, tanto por su elaboración como por el posterior análisis, que ha sido el diseño factorial completo de dos niveles (2^k , donde k es el número de factores), que implica realizar todas las combinaciones posibles de los dos niveles para cada uno de los factores, en el presente trabajo serían 2^3 , es decir 8 condiciones experimentales distintas.

Con el fin de simplificar y estandarizar los diseños, es habitual considerar los niveles codificados, es decir usar la notación en la que todos los factores varían de -1 a +1. Así en el caso del % KOH, el nivel -1 correspondería a 0% y el +1 a 5%, para la relación molar acetato de metilo : glicerina -1 indicaría un 6:1, y un 12:1 sería el nivel +1. Para la temperatura 40 °C sería el nivel -1 y 57 °C el nivel +1. El uso de la notación codificada presenta además la ventaja de que se puede comparar la influencia de cada factor relativa a los demás, ya que todos ellos se varían igualmente de -1 a +1.

Para poder estimar si los factores ejercen una influencia significativa o no sobre la respuesta es necesario llevar a cabo alguna repetición de los experimentos, con el fin de estimar el error experimental. Esto puede hacerse repitiendo el diseño, al menos dos veces, pero lo más habitual es realizar una serie de experimentos replicados en el punto central. El punto central, en la notación codificada, es aquel en el que los factores toman el valor 0 (2,5% KOH añadido, relación molar acetato de metilo: glicerina 9:1 a una temperatura de 48,5 °C). Al repetir el punto central y comparar el error de esas repeticiones con la variación de la respuesta con los factores experimentales, se está asumiendo que la varianza entorno al punto central es igual a la que tienen los datos en los extremos del diseño experimental. Esto por un lado permite realizar menos experimentos, mientras que replicar el diseño serían 16 experimentos, y por otro permite establecer un nuevo nivel de comparación, lo que es útil para comprobar si la respuesta observada es lineal o, por el contrario, no lo es y presenta curvatura.

Los diseños factoriales completos 2^k únicamente permiten obtener modelos empíricos lineales que indican la influencia de los distintos factores, la existencia de curvatura indica que el modelo lineal no es adecuado y que es necesario ampliar el diseño experimental con nuevos niveles. Tras el análisis de los resultados obtenidos, en el Anexo 4 Resultados se explica cómo se detecta curvatura en el modelo y de qué manera se amplió el diseño de experimentos mediante métodos de superficie de respuesta, RSM (*Response Surface Methods*).

3.4 Contraste de significación

Una vez llegado a este punto, para decidir si la variabilidad de los resultados obtenidos se puede atribuir a los errores aleatorios, o por el contrario se debe a los distintos factores, se aplica el tratamiento denominado contraste de significación.

Como su propio nombre indica, ésta técnica estadística contrasta con un determinado nivel de confianza, si las diferencias en los resultados son significativas, o por el contrario se justifican por variaciones aleatorias. Estadísticamente, se deben plantear las hipótesis del problema:

H0: Hipótesis nula;
H1: Hipótesis alternativa.

El contraste plantea la veracidad de la hipótesis nula, los datos obtenidos sirven para refutarla, si hay evidencia suficiente, o para no refutarla (si los datos no dan motivo).

En nuestro caso:

H0: El factor A no influye;

H1: El factor A sí influye.

O equivalentemente en términos de medias de cada nivel:

Ho: $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_a$;

H1: algún μ_i distinto

A continuación es preciso seleccionar un determinado nivel de significación α , con el que se quiere rechazar o aceptar la hipótesis nula. El nivel de significación es la probabilidad que se tiene de equivocarse, es decir, de rechazar la hipótesis nula (Ho) siendo cierta. Normalmente se toman niveles de significación del 5% ó del 1%.

Dado que se comparan varianzas (la varianza debido a un factor con la varianza debida al error experimental), el estadístico que se usa para rechazar o no la hipótesis nula es el *test F* de Fischer, que da la probabilidad de que un valor de F determinado (que sería el cociente entre la varianza debida al factor y la varianza del error) pertenezca a una población normal.

Para el valor de α seleccionado, y los grados de libertad de nuestro estudio, se obtiene un valor de F denominado Fcrítico que se obtiene de las tablas de valores cuantiles de la distribución F. Cuando el valor de F calculado es mayor que el Fcrítico, se puede considerar como poco probable que ambas varianzas pertenezcan a la misma población y, por tanto, se rechaza la hipótesis nula y se considera que la influencia del factor es significativa frente al error.

$$F_{CRÍTICO} = F (\text{g.l. FACTOR}; \text{g.l. ERROR}; 1-\alpha) = F (a-1; a \times (n-1); 1-\alpha)$$

[3.6]

Con el nivel de significación seleccionado ($0 < \alpha < 1$):

$$F = \frac{CMA}{CME} \leq F_{CRÍTICO}$$

- Se acepta Ho si

$$F = \frac{CMA}{CME} > F_{CRÍTICO}$$

- Se rechaza Ho si

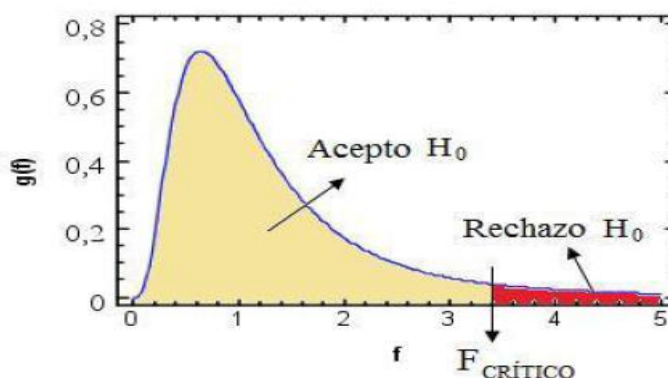


Figura 3.1 – Zonas de aceptación y rechazo de H_0 de la distribución F

Una medida que puede informar acerca de la influencia del factor sobre la variable respuesta es el coeficiente de determinación o regresión, definido como:

$$R^2 = \frac{SCA}{SCT} \quad [3.7]$$

El valor de R^2 está comprendido entre $0 \leq R^2 \leq 1$. Cuanto más cercano esté del valor 1, R^2 explica mejor el factor de la respuesta, pues mejor se ajusta a los datos y viceversa. La multiplicación $R^2 \times 100$ representa el porcentaje de la variabilidad de la respuesta que explica el modelo ajustado, considerando los distintos factores.

En los programas de estadística los resultados suelen aparecer tabulados. En lugar de ofrecer el valor de F, indican el valor del parámetro p-valor. El p-valor del contraste se define como:

$$\text{p-valor} = P(F_{(a-1; a \times (n-1); 1-\alpha)} > F) \quad [3.8]$$

El valor $(1 - p)$ indica la probabilidad de que la hipótesis nula sea falsa. Si esta probabilidad es mayor que $1 - \alpha$ se debe aceptar la hipótesis alternativa.

ANEXO 4:

RESULTADOS

Anexo 4: Resultados

En este capítulo se muestran los resultados de todas las reacciones llevadas a cabo además del análisis de la varianza ANOVA para estudiar la influencia de los parámetros estudiados en la reacción de transesterificación de glicerina.

4.1 Determinación de la cantidad de KOH presente en la glicerina

A continuación se detallan los cálculos que se han llevado a cabo para determinar la cantidad de KOH a partir de los datos experimentales obtenidos.

■ Cálculo de la verdadera normalidad de la disolución de HCl

Para determinar la verdadera normalidad del HCl, la disolución de HCl se ha de estandarizar frente al carbonato de sodio. Para este fin, se prepara una disolución 0.05 M de carbonato de sodio. Se pesan en una balanza 1.33 gramos de carbonato de sodio y se diluyen en 250 ml de agua destilada.

$$\frac{1.33g \cdot \frac{mol}{106g}}{250 \cdot 10^{-3}l} = 0.05M \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

Una vez preparada la disolución del patrón primario, se procede a la valoración del HCl. En un vaso de precipitados se vierten 100 ml de la disolución de carbonato de sodio con el indicador y la disolución de HCl de concentración desconocida está contenida en la bureta. Se vierte HCl hasta el viraje del indicador.

Determinación.- $V \cdot N = V' \cdot N'$

$$100 \text{ ml} \cdot 0.05M \cdot 1 = 5.50 \text{ ml} \cdot M \cdot 1$$

Normalidad HCl = **0.909**

■ Preparación de una disolución 0.0909 N de HCl

Es necesario preparar para la determinación del KOH una disolución más diluida de HCl, en concreto es necesario diluirla 10 veces.

$$N \cdot V = N' \cdot V'$$
$$0.909N \cdot 25 \text{ ml} = 0.0909N \cdot V'$$
$$V' = 250 \text{ ml}$$

Se toman 25 ml de la disolución 0.909N de HCl y se diluyen en 250 ml de agua destilada, obteniendo así la disolución de concentración deseada.

■ Cálculo de la cantidad de KOH presente en la glicerina

Para determinar el contenido de KOH en la glicerina se procede a hacer una valoración tal y como se describe en el anexo de Método experimental. Esta determinación se repite 2 veces y después se calcula la media.

Determinación 1.- $V \cdot N = V \cdot N$
 $80 \text{ ml} \cdot 0.0909 \text{ M} \cdot 1 = 10 \text{ ml} \cdot M \cdot 1$
 $\text{Moles KOH} = 7.27 \cdot 10^{-3}$

Determinación 2.- $V \cdot N = V \cdot N$
 $80.5 \text{ ml} \cdot 0.0909 \text{ M} \cdot 1 = 10 \text{ ml} \cdot M \cdot 1$
 $\text{Moles KOH} = 7.32 \cdot 10^{-3}$

Gramos KOH contenidos en la muestra = $7.29 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{56 \text{ g}}{\text{mol}} = 0.41 \text{ gramos}$

10 ml tomados de glicerina pesan 10.38 gramos

% en peso de KOH en la muestra = $\frac{0.41 \cdot 100}{10.38} \cdot 100 = 3.95\%$

El contenido de KOH en la glicerina es de un **3.95% en peso**, es un valor ligeramente menor al esperado debido a que los ácidos grasos presentes retienen una cierta cantidad de este hidróxido.

4.2 Estudio de la repetibilidad del sistema

A continuación se detallan los cálculos que se han llevado a cabo para determinar la repetibilidad del sistema a partir de los datos experimentales obtenidos. Para el tratamiento matemático de los resultados obtenidos, se ha de considerar el valor medio de las medidas x :

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} \quad [4.1]$$

donde n es el número total de medidas y x_i el valor de cada una de ellas. Para definir S , la desviación estándar de las medidas, se aplica:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}} \quad [4.2]$$

Y finalmente se define la RSD, desviación estándar relativa como:

$$RSD = \frac{100 \cdot s}{\bar{x}} \quad [4.3]$$

Cuando la RSD, es menor de un 10% se puede considerar que la repetibilidad del sistema es elevada [77].

Según los datos suministrados por el cromatógrafo y aplicando las ecuaciones 4.1, 4.2 y 4.3, se obtienen los siguientes resultados.

Tabla 4.1 – Resultados del cálculo de la RSD

	Glicerina	MAG	TAG	DAG
Reacción1	42,719	43,686	0,124	13,470
Reacción2	43,040	42,747	0,165	14,048
Media	42,879	43,216	0,144	13,759
S	0,227	0,664	0,029	0,409
RSD	0,530	1,536	20,063	2,970

Como puede verse para la glicerina, monoacetina y diacetina se obtienen porcentajes de RSD por debajo del 3% en todos los casos lo que indica una elevada repetibilidad del sistema.

En cambio, para la triacetina se obtiene un porcentaje de RSD del 20%, pero se ha de tener en cuenta que las cantidades de triacetina son realmente muy pequeñas y el error en la integración del cromatograma no permite una mayor exactitud.

En las condiciones de la reacción la cantidad de triacetina generada es tan pequeña que el error en la detección y cuantificación por parte del FID es demasiado alto, por contra, para las sustancias que son mayoritarias el valor de RSD es muy pequeño. La prueba de repetibilidad que se ha llevado a cabo tiene un carácter más cualitativo que cuantitativo, es decir, es una forma de comprobar que aunando todos los errores propios de la manipulación de sustancias, las diferencias de tiempos y el hecho de que son reacciones complejas llevadas a cabo en dos reactores diferentes, se comprueba que se tienen unos resultados muy similares, lo cual es realmente positivo para el desarrollo de experimentos posteriores.

4.3 Estudio de la variable catalizador

A partir de los experimentos detallados en el Anexo Método Experimental, se obtienen los datos que proporciona el cromatógrafo, mostrados en la tabla 4.2. Aplicando de nuevo las ecuaciones 4.1, 4.2 y 4.3, se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 4.2 – Resultados del cálculo de la RSD

	Glicerina	MAG	TAG	DAG
Reacción1	13,011	41,077	3,908	40,801
Reacción2	14,899	39,987	4,260	39,879
Media	13,955	40,532	4,084	40,340
DS	1,335	0,771	0,249	0,652
RSD	9,566	1,901	6,094	1,616

A continuación se van a comparar los resultados obtenidos para la reacción en la que no se añade catalizador adicional y para el presente caso en el que se añade el doble del catalizador existente en la muestra de glicerina.

Tabla 4.3 – Comparativa de resultados

	Glicerina	MAG	TAG	DAG
Valores medios de reacción sin añadir catalizador	42,879	43,216	0,144	13,759
Valores medios de reacción añadiendo doble catalizador	13,955	40,532	4,084	40,340

Resulta evidente la gran diferencia que existe entre los resultados obtenidos. La conversión de glicerina alcanzada añadiendo catalizador es de un 86% frente al 57% que se obtiene cuando no se añade catalizador. La cantidad de triacetina cuando se añade catalizador es de un 2686% superior y la cantidad de diacetina un 293% superior.

A partir de estos resultados se comprueba que la cantidad de catalizador añadida debe ser una variable a tener en cuenta en el diseño de experimentos ya que influye notablemente en los resultados obtenidos.

4.4 Seguimiento temporal de la reacción durante 9 y 30 horas

4.4.1 Resultados para el seguimiento de 9 horas

La información proporcionada por los 18 cromatogramas obtenidos tras los experimentos descritos en el Anexo del Método Experimental, se muestra gráficamente en la figura 4.1:

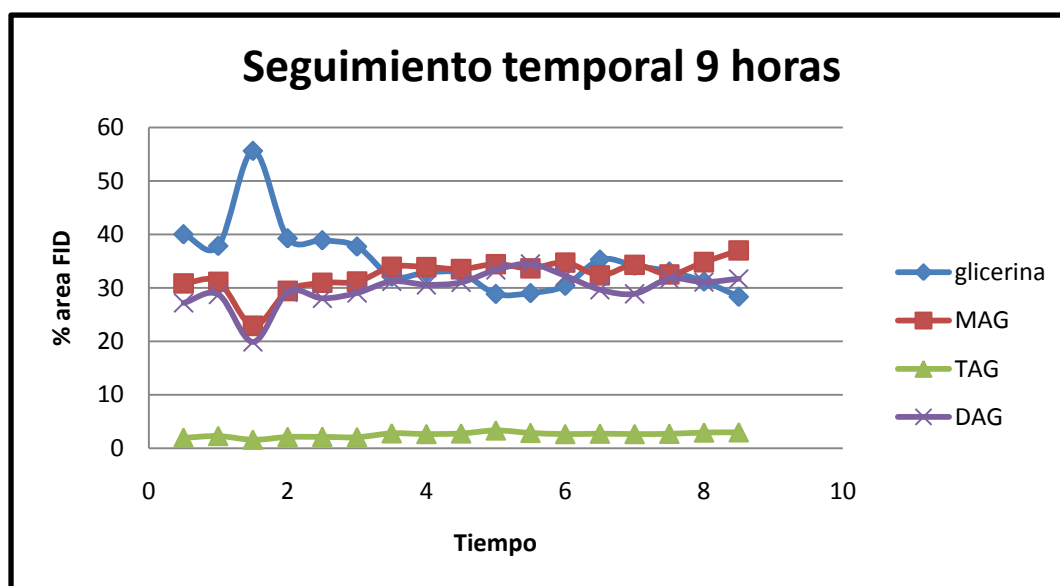


Figura 4.1 - Evolución temporal de la reacción

Se observa que a partir de la séptima muestra tomada, es decir, después de 3 horas y 30 minutos la composición de la mezcla reaccionante comienza a fluctuar. Si se calculan los valores de conversión de la glicerina durante el tiempo que fluctúa la reacción, se obtienen valores de conversión entre un 64,7% y un 71,6%.

Con esta información no se puede determinar con exactitud el tiempo total de reacción que se tomará como parámetro constante en el diseño de experimentos. Es preciso llevar a cabo un seguimiento de la reacción durante un periodo de tiempo más largo para comprobar en que instante del tiempo la reacción alcanza el equilibrio.

4.4.2 Resultados para el seguimiento de 30 horas

Con los resultados obtenidos a partir del seguimiento de 9 horas no es posible determinar el tiempo total de reacción, por lo que es preciso llevar a cabo un seguimiento de la reacción durante un periodo de tiempo más largo para comprobar en que instante del tiempo la reacción alcanza el equilibrio. Por esta razón, se lleva a cabo un seguimiento temporal de la reacción durante un periodo de tiempo de 30 horas.

La información proporcionada por los cromatogramas obtenidos tras los análisis se muestran gráficamente en la figura 4.2:

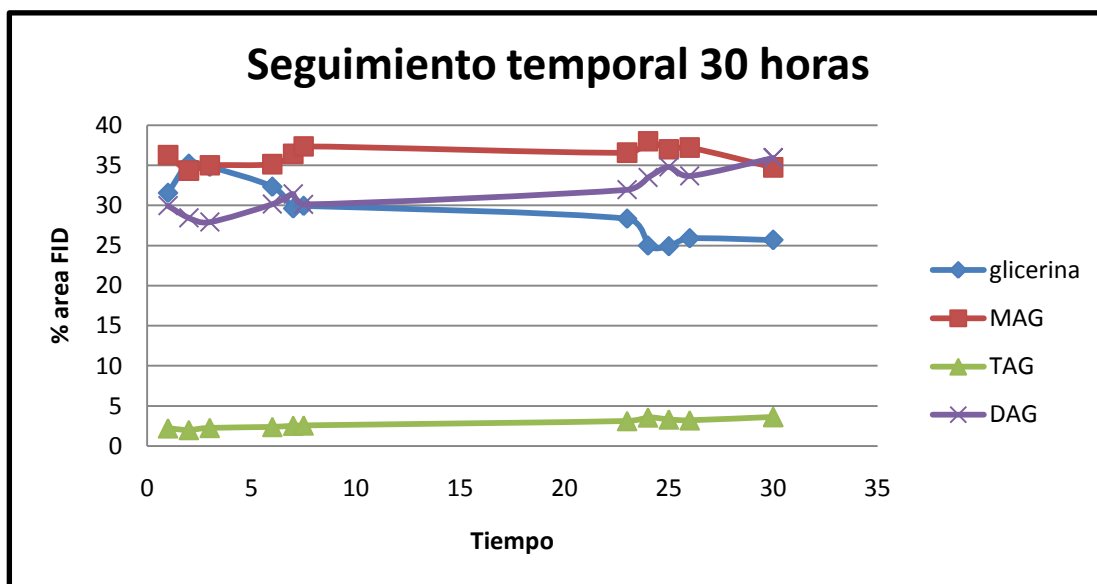


Figura 4.2 - Evolución temporal de la reacción

Igual que en los resultados del seguimiento anterior, se observa que después de 3 horas de reacción, la composición de la mezcla reaccionante comienza a fluctuar. El motivo de esta fluctuación, que se observa en los cromatogramas, muy probablemente se debe a que el medio de reacción no es totalmente homogéneo, bien porque la agitación no es la apropiada o bien porque la diferencia de densidades de los productos y reactivos hace que se formen zonas de mayor concentración de glicerina. Por lo tanto, no resulta apropiado tomar muestras durante la reacción ya que los resultados que se obtienen no son verosímiles.

Observando la tabla 4.4, en la que se muestran los resultados proporcionados por el cromatógrafo, se observa que existe una constante evolución de la reacción. La conversión de la glicerina aumenta con el tiempo de manera continua. Por tanto, el tiempo total de reacción que se tomará para el diseño de experimentos, será un tiempo que presente una relación de compromiso entre un valor de conversión para la glicerina satisfactorio y un tiempo que permita compatibilizar el análisis de la reacción con la jornada laboral. El tiempo que se ha tomado es de 20 horas.

Tabla 4.4 - Resultados proporcionados por los cromatogramas

Tiempo, horas	glicerina	MAG	TAG	DAG
1	31,55	36,28	2,21	29,96
2	35,19	34,34	2,00	28,46
3	34,80	35,00	2,26	27,93
6	32,32	35,14	2,38	30,16
7	29,61	36,42	2,54	31,43
7,5	29,93	37,36	2,57	30,14
23	28,33	36,58	3,12	31,96
24	24,97	37,98	3,57	33,48
25	24,89	36,98	3,32	34,80
26	25,89	37,21	3,21	33,68
30	25,68	34,74	3,63	35,93

4.5 Análisis ANOVA para el modelo 2³

Tal y como se ha comentado en el Anexo Diseño de Experimentos, a fin de determinar la influencia que tienen las variables estudiadas (cantidad de catalizador, relación molar acetato de metilo:glicerina y temperatura de reacción) se planteó un diseño de experimentos de tipo factorial 2³. En este apartado se muestran los resultados derivados de realizar el análisis ANOVA a los datos obtenidos experimentalmente. Tras el análisis se obtendrá un modelo empírico que permitirá para cada variable respuesta analizada determinar la influencia que tiene cada uno de los factores en dicha variable.

4.5.1 Estudio de la variable respuesta: conversión de glicerina

Los resultados correspondientes para la conversión de glicerina del diseño de experimentos 2³ se muestran en la siguiente tabla. Para facilitar la comprensión de los resultados se va a seguir la siguiente nomenclatura:

- **Variable A:** Temperatura de reacción
- **Variable B:** Relación molar acetato de metilo:glicerina
- **Variable C:** Cantidad de catalizador añadido en % en masa respecto al peso de glicerina

Tabla 4.5 – Resultados para la conversión de glicerina

Run	Temperatura, °C	Relación molar, AcMe:glicerina	Cantidad de KOH, %	Conversión de glicerina, %
1	57.00	12.00	5.00	82.21
2	48.50	9.00	2.50	81.77
3	48.50	9.00	2.50	82.51
4	40.00	6.00	0.00	40.79
5	40.00	12.00	5.00	79.15
6	57.00	12.00	0.00	71.66
7	40.00	12.00	0.00	42.20
8	48.50	9.00	2.50	71.32
9	48.50	9.00	2.50	76.79
10	57.00	6.00	5.00	69.63
11	40.00	6.00	5.00	62.25
12	57.00	6.00	0.00	71.89

■ Estudio de los efectos

Para comenzar el análisis, se determinaran los efectos principales sobre la variable conversión de glicerina. Para este fin se usara la gráfica de los efectos estudiantizados con la probabilidad normal.

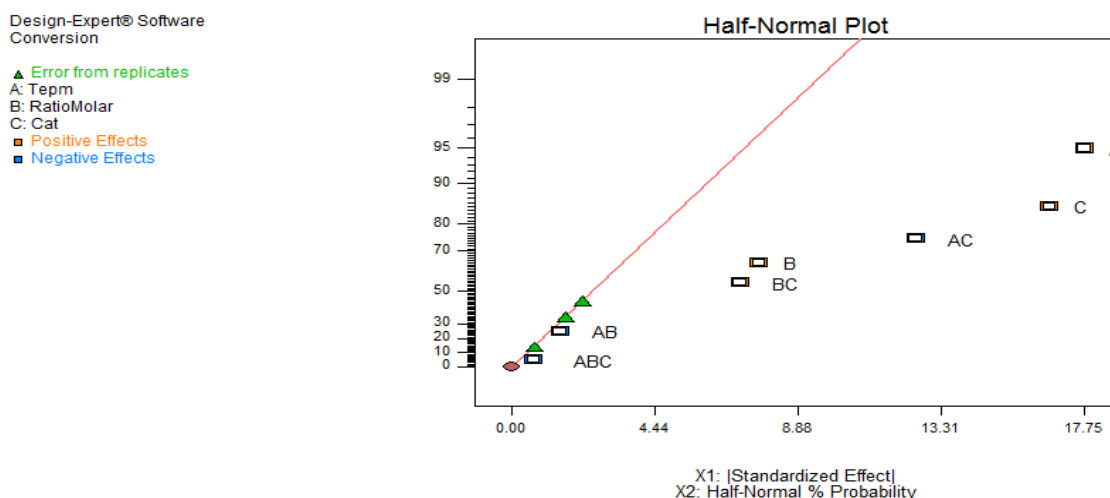


Figura 4.3 – Gráfica de la normal de los efectos para la conversión de glicerina

Tal y como se observa en la gráfica, los efectos A, C y AC son los más significativos estadísticamente, por esta razón el análisis posterior se ha de centrar en cómo influyen los factores A y C y su interacción AC en la respuesta.

Los efectos AB y ABC caen sobre una línea representando una dispersión normal, estos dos efectos triviales cercanos a cero serán posteriormente utilizados para estimar el error en el análisis de la varianza ANOVA [111].

■ Estudio de las interacciones

Las interacciones ocurren cuando el efecto de un factor depende del nivel de otro. Para el caso de la conversión de glicerina, se ha comprobado previamente que esta respuesta está

fuertemente influenciada por el efecto conjunto de A y C por lo que resulta interesante analizar la interacción entre estos factores.

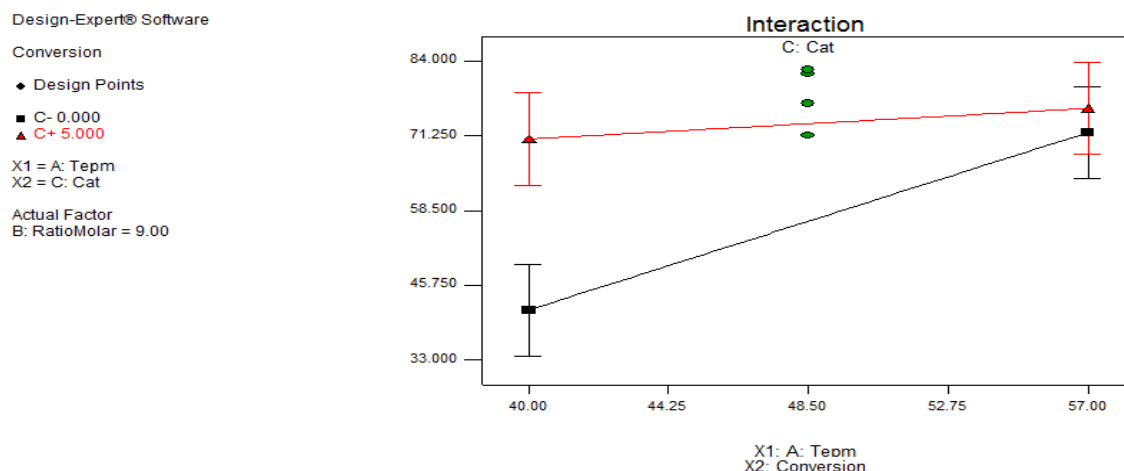


Figura 4.4 – Interacción de la temperatura A y el catalizador añadido C para una relación molar de 9:1

La gráfica 4.4 muestra que el efecto de A depende del nivel del catalizador añadido C. Por ejemplo, cuando la cantidad de catalizador añadida es de un 5% el cambio en el valor de la conversión es pequeño conforme A aumenta pero cuando la cantidad de catalizador añadida es de un 0% el valor de la conversión aumenta de manera importante conforme A aumenta.

Las líneas que aparecen en la figura, están entre corchetes que determinan la mínima diferencia significativa (LSD). Las líneas no son paralelas, esto indica que existen efectos significativos diferentes en la respuesta cuando se varía la temperatura. Cuando la cantidad de catalizador añadida es de un 5% la línea aproxima su forma a una línea plana, lo que indica que el sistema no se ve afectado por la temperatura. Sin embargo, cuando la cantidad de catalizador añadida es de un 0%, la línea muestra una clara tendencia ascendente indicando un fuerte incremento en el valor de la conversión conforme aumenta la temperatura.

También, cabe destacar la superposición de los corchetes LSD en la zona superior derecha de la gráfica. Esto implica que no hay diferencia significativa entre añadir o no catalizador, en el valor de la conversión, cuando la temperatura es de 57°C.

Como última observación, los puntos verdes que aparecen en la gráfica aparentemente tienen un valor demasiado alto para la conversión. De acuerdo con los valores codificados, estos puntos experimentales tienen un valor de cero para A,B y C por ser puntos centrales, si se sustituyen estos valores en la ecuación del modelo se obtiene una conversión del 64,97%. Este valor es menor que todos los valores de conversión obtenidos experimentalmente para los puntos centrales, por consiguiente la curva de respuesta no encaja de forma adecuada con los datos experimentales. Este hecho confirma la presencia de curvatura en el modelo.

■ Análisis de la varianza ANOVA

En la tabla 4.6 se muestran los datos del análisis de la varianza.

Tabla 4.6 – ANOVA para la conversión de glicerina

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	1723.52	7	246.22	9.16	0.0479	<u>significant</u>
A-Tepm	630.32	1	630.32	23.46	0.0168	
B-RatioMolar	117.46	1	117.46	4.37	0.1277	
C-Cat	556.37	1	556.37	20.71	0.0199	
AB	4.43	1	4.43	0.16	0.7121	
AC	314.05	1	314.05	11.69	0.0419	
BC	100.00	1	100.00	3.72	0.1493	
ABC	0.90	1	0.90	0.034	0.8664	
Curvature	459.15	1	459.15	17.09	0.0257	<u>significant</u>
Pure Error	80.61	3	26.87			
Cor Total	2263.28	11				

A partir de los datos obtenidos del análisis ANOVA se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El valor *F-value* para el modelo de 9,16 implica que el modelo es significativo. Solo existe un 4,79% de probabilidad de que este valor sea debido al ruido.
- Valores de *p-value* menores que 0,0500 indican que los terminos del modelo son significativos. En este caso, los terminos A, C y AC son terminos pertenecientes al modelo significativos. Valores de *p-value* mayores que 0,1000 indican que los terminos del modelo no son significativos, en este caso se comprueba que los terminos B, AB, BC y ABC son no significativos.
- El valor *F-value* para la curvatura de 17,09 implica que hay curvatura de manera significativa. Solo existe un 2,57% de probabilidad de que este valor sea debido al ruido. Gracias al análisis ANOVA se confirma la presencia de curvatura en el modelo.

■ Ecuación del modelo

El modelo es una ecuación matemática que se aplica para predecir una respuesta, en este caso, el valor de conversión de glicerina. La ecuación en términos codificados es la siguiente:

$$\text{conversión glicerina} = 64,97 + 8,88 * A + 3,83 * B + 8,34 * C - 0,74 * A * B - 6,27 * A * C + 3,54 * B * C - 0,34 * A * B * C$$

Ecuación 4.4 – Ecuación del modelo codificada

La ecuación se expresa de manera codificada para eliminar problemas con las unidades de medida.

El valor de la ordenada en el origen 64,97 corresponde con la media de la conversión de glicerina de todos los resultados experimentales obtenidos. Los coeficientes de la ecuación del modelo pueden ser directamente tomados para evaluar el impacto de cada factor. En este

caso, se comprueba como los factores A, C y AC son los de mayor influencia tal y como se determina en análisis anteriores.

Una opción para comprobar la funcionalidad de la ecuación del modelo consiste en sustituir los valores de los factores del diseño en la ecuación y generar una respuesta. Comparando el valor generado de conversión con la conversión obtenida experimentalmente, existirá una discrepancia, esta diferencia se llama valor residual. A continuación se comprueba la ecuación con los resultados de conversión de la tercera reacción, Run3.

Tabla 4.7 – Condiciones experimentales para el experimento Run1 en valores reales y codificados

Run	Temperatura, °C	Relación molar	Catalizador, %	Conversión, %
3	48.50	9:00	2,50	82,51
3	0	0	0	82,51

A continuación se sustituyen los valores en la ecuación del modelo codificada:

conversión glicerina

$$= 64,97 + 8,88 * A + 3,83 * B + 8,34 * C - 0,74 * A * B - 6,27 * A * C + 3,54 * B * C - 0,34 * A * B * C$$

conversión glicerina

$$= 64,97 + 8,88 * 0 + 3,83 * 0 + 8,34 * 0 - 0,74 * 0 * 0 - 6,27 * 0 * 0 + 3,54 * 0 * 0 - 0,34 * 0 * 0 * 0$$

conversión glicerina = 64,97

La discrepancia entre el valor hallado con la ecuación y el valor experimental corresponde con un 17,54 %. El hecho de que este porcentaje tenga un valor alto es debido a que el punto experimental seleccionado es un punto central. Un modelo 2³ que presente curvatura no es capaz de dar una buena respuesta para los puntos centrales. He aquí una razón más para aumentar el modelo y obtener una nueva ecuación que ajuste todos los datos experimentales.

■ Diagnostico de residuos

Con fines estadísticos se asume que los residuos están distribuidos conforme a la normal, de forma independiente y con el valor de la varianza constante. Para comprobar esta hipótesis de trabajo se recomienda representar dos gráficos: la gráfica de la distribución normal de los residuos y la gráfica de residuos frente a valores predichos.

La gráfica de la distribución normal de los residuos se muestra a continuación:

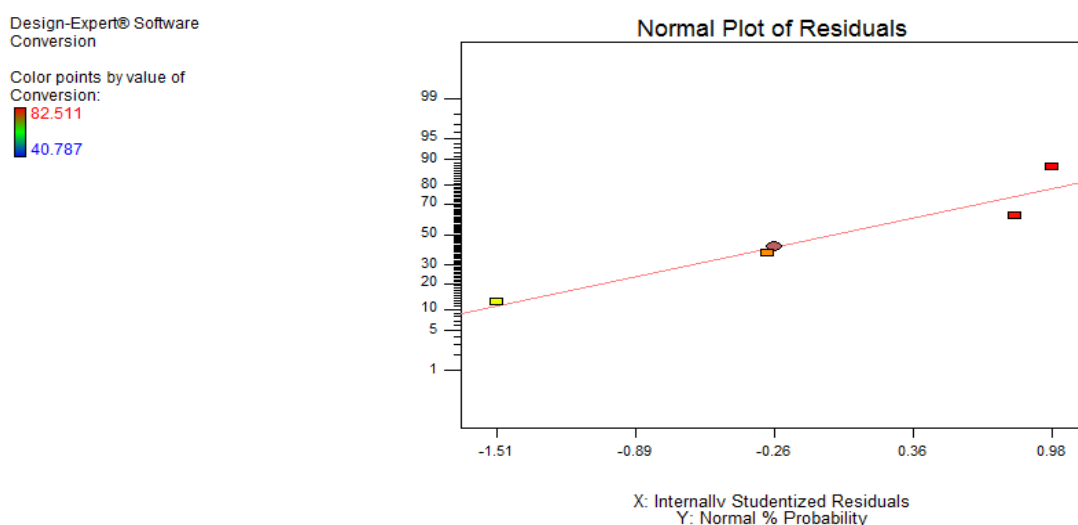


Figura 4.5- Gráfica de la normal para los residuos

Si los residuos están normalmente distribuidos, éstos caerán sobre una línea en la gráfica de la normal. Observando la figura anterior, se comprueba que la desviación de la linealidad es muy pequeña, confirmando la hipótesis de normalidad de los datos.

A continuación se representa la gráfica de los residuos frente a las respuestas predichas:

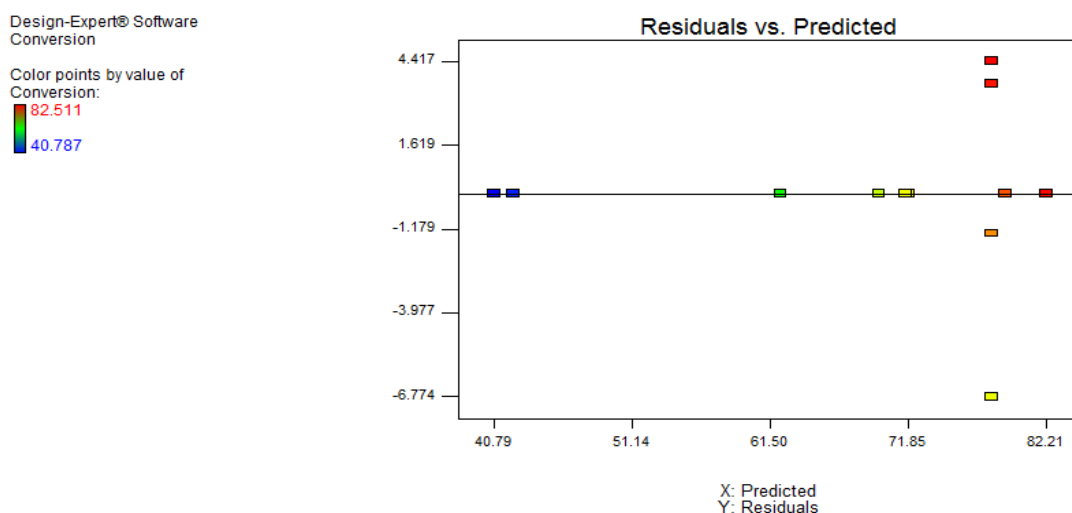


Figura 4.6 – Residuos frente a valores predichos

De forma ideal, la distribución vertical de los datos debería ser la misma de izquierda a derecha y no se deberían encontrar patrones de tendencias. En un diseño tan pequeño como el analizado de tan solo 12 datos experimentales es difícil encontrar patrones, aun con todo se puede decir con seguridad que no hay incremento en el valor de los residuos conforme a los valores predichos. Este hecho confirma la hipótesis estadística fundamental de trabajo de varianza constante.

4.6 Aumento del modelo 2^3

En este apartado, se explica cómo se optimiza el modelo anteriormente obtenido, mediante los métodos de superficie de respuesta, RSM (*Response Surface Methods*). Estos

métodos ofrecen herramientas estadísticas que permiten determinar la zona de máximo rendimiento del proceso.

La ventaja derivada de la utilización de estas técnicas es la obtención de un mapa de respuesta reproducido en 3-D basado en modelos matemáticos. Un diseño 2^3 no puede dar como resultado este tipo de representaciones 3-D pero sí puede detectar la presencia de curvatura gracias a la adición de puntos centrales.

4.6.1 Diseño compuesto central

La solución para hacer frente a una curvatura significativa en un modelo 2^3 factorial es añadir más puntos al diseño, representados típicamente como estrellas. Mediante la colocación de nuevos puntos a lo largo de los ejes del espacio factorial, se crea un diseño compuesto central, CCD (Central Composite Design) tal y como se observa en la figura 4.7:

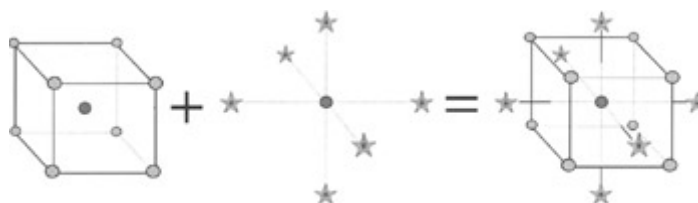


Figura 4.7 - Construcción de un CCD de tres factores

Las *estrellas* del diseño mostrado en la figura anterior se sitúan fuera del espacio factorial. La principal desventaja de este diseño reside en que las condiciones experimentales en esos puntos, fuera del espacio factorial, puede que no sea posible llevarlos a la práctica en el laboratorio tal y como ocurre en el caso de estudio ya que, la temperatura de ebullición del acetato de metilo es de 57°C y no se puede sobrepasar el valor de este factor en los experimentos del nuevo diseño. Por esta razón, se ha optado por llevar a cabo un diseño compuesto central centrado en las caras, FCD Face-centered Central Composite Design. Es decir, las nuevas *estrellas* del diseño se situaran justo en los ejes que limitan el espacio factorial. Para la mejor comprensión del diseño FCD se muestra la figura 4.8:

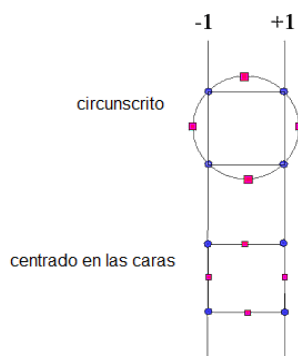


Figura 4.8 – Colocación de los nuevos puntos estrella

Además de los nuevos *puntos estrella*, también se añaden 4 nuevos puntos centrales. Estos puntos proporcionan un enlace entre ambos bloques de experimentos y añaden más potencia a la estimación de efectos de segundo orden, necesarios para caracterizar la curvatura. Los nuevos experimentos se han englobado dentro de un nuevo bloque tal y como recomiendan Mark J. Anderson y Patrick J. Whitcomb. Si este nuevo modelo se construye de

forma adecuada proporciona una base sólida para generar un mapa de superficie de respuesta [112].

4.7 Análisis ANOVA para el diseño compuesto central

En este apartado se muestran los resultados derivados de realizar el análisis ANOVA al diseño compuesto central, es decir, al modelo completo una vez aumentado. Tras el análisis se obtendrá un mapa de respuesta reproducido para determinar la influencia que tiene cada uno de los factores en la variable respuesta, conversión de glicerina.

4.7.1 Estudio de la variable respuesta: conversión de glicerina

Los resultados correspondientes para la conversión de glicerina del diseño CCD se muestran en la tabla 4.8. Al igual que en el análisis anterior para facilitar la comprensión de los resultados se va a seguir la misma nomenclatura:

- **Variable A:** Temperatura de reacción
- **Variable B:** Relación molar acetato de metilo: glicerina
- **Variable C:** Cantidad de catalizador añadido en % en masa respecto al peso de glicerina

Tabla 4.8 – Resultados para la conversión de glicerina

Run	Temperatura, °C	Relación molar, AcMe: glicerina	Cantidad de KOH, %	Conversión de glicerina, %
1	57.00	12.00	5.00	82.21
2	48.50	9.00	2.50	81.77
3	48.50	9.00	2.50	82.51
4	40.00	6.00	0.00	40.79
5	40.00	12.00	5.00	79.15
6	57.00	12.00	0.00	71.66
7	40.00	12.00	0.00	42.20
8	48.50	9.00	2.50	71.32
9	48.50	9.00	2.50	76.78
10	57.00	6.00	5.00	69.63
11	40.00	6.00	5.00	62.25
12	57.00	6.00	0.00	71.89
13	40.00	9.00	2.50	88.32
14	57.00	9.00	2.50	89.00
15	48.50	6.00	2.50	86.96
16	48.50	12.00	2.50	94.16
17	48.50	9.00	0.00	53.19
18	48.50	9.00	5.00	87.99
19	48.50	9.00	2.50	87.95
20	48.50	9.00	2.50	92.17
21	48.50	9.00	2.50	91.36
22	48.50	9.00	2.50	86.11

■ Análisis de la varianza ANOVA

En la tabla 4.9 se muestran los datos del análisis de la varianza.

Tabla 4.9 – ANOVA para la conversión de glicerina

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Block	1462.77	1	1462.77		
Model	3135.06	9	348.34	10.63	0.0003 <u>significant</u>
A-Tepm	514.05	1	514.05	15.68	0.0022
B-RatioMolar	143.32	1	143.32	4.37	0.0605
C-Cat	1030.55	1	1030.55	31.44	0.0002
AB	4.43	1	4.43	0.14	0.7203
AC	314.05	1	314.05	9.58	0.0102
BC	100.00	1	100.00	3.05	0.1085
A ²	1.99	1	1.99	0.061	0.8100
B ²	20.47	1	20.47	0.62	0.4461
C ²	798.39	1	798.39	24.36	0.0004
Residual	360.54	11	32.78		
Lack of Fit	255.56	5	51.11	2.92	0.1122 <u>not significant</u>
Pure Error	104.99	6	17.50		
Cor Total	4958.37	21			
Std. Dev.	5.73		R-Squared	0.8969	
Mean	76.79		Adj R-Squared	0.8125	
C.V. %	7.46		Pred R-Squared	0.3303	
PRESS	2341.18		Adeq Precision	13.892	

A partir de los datos obtenidos del análisis ANOVA se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El valor *F-value* para el modelo de 10,63 implica que el modelo es significativo. Solo existe un 0,03% de probabilidad de que este valor sea debido al ruido.
- Valores de *p-value* para los factores menores de 0,05 indican que los términos del modelo son significativos. En este caso: A, C, AC y C² son términos significativos del modelo.
- El valor *F-value* para la falta de ajuste (Lack of fit) de 2,92 implica que no es significativo respecto al error puro. Solo existe un 11,22% de probabilidad de que este valor sea debido al ruido. El hecho de que la falta de ajuste no sea significativa es positivo, ya que el objetivo de este análisis es que el modelo se ajuste lo mejor posible a los datos.
- El valor de *Adeq precisión* que representa la relación entre señal y ruido, es adecuado que tenga un valor mayor de 4. En este caso tiene un valor de 13,892 indicando así una señal adecuada.
- El valor de *R-squared* es de 0,8969, este valor de regresión resulta satisfactorio ya que la reacción que se está estudiando experimentalmente tiene un mecanismo complejo [112].

■ Ecuación del modelo

El modelo es una ecuación matemática que se aplica para predecir una respuesta, en este caso, el valor de conversión de glicerina. La ecuación en términos codificados es la siguiente:

$$\text{conversión glicerina} = 84,16 + 7,17 * A + 3,79 * B + 10,15 * C - 6,27 * A * C - 15,29 * C^2$$

Ecuación 4.5 – Ecuación del modelo codificada

La ecuación se expresa de manera codificada para eliminar problemas con las unidades de medida.

El valor de la ordenada en el origen 84,16 corresponde con la media de la conversión de glicerina de todos los resultados experimentales obtenidos. Observando los coeficientes de la ecuación, se comprueba que los factores de mayor impacto son A, C, AC y C² confirmando que éstos, son términos significativos del modelo.

Al igual que en el apartado anterior, se va a comprobar con datos del Run3 a modo de ejemplo, la funcionalidad de la ecuación mediante el cálculo de los residuos.

Tabla 4.10 – Condiciones experimentales para el experimento Run1 en valores reales y codificados

Run	Temperatura, °C	Relación molar AcMe: glicerina	Catalizador, %	Conversión, %
3	48.50	9:00	2,50	82,51
3	0	0	0	82,51

A continuación se sustituyen los valores en la ecuación del modelo:

$$\text{conversión glicerina} = 84,16 + 7,17 * A + 3,79 * B + 10,15 * C - 6,27 * A * C - 15,29 * C^2$$

$$\text{conversión glicerina} = 84,16 + 7,17 * 0 + 3,79 * 0 + 10,15 * 0 - 6,27 * 0 * 0 - 15,29 * 0^2$$

$$\text{conversión glicerina} = 84,16$$

La discrepancia entre el valor hallado con la ecuación y el valor experimental corresponde con un 1,65 %. El hecho de que este porcentaje tenga un valor tan bajo significa que la ecuación del modelo se ajusta de manera adecuada a los datos.

■ Diagnostico de residuos

Al igual que en el análisis del modelo 2³, se asume que los residuos están distribuidos conforme a la normal, de forma independiente y con el valor de la varianza constante. Para comprobar esta hipótesis de trabajo se recomienda representar al menos dos gráficos: la gráfica de la distribución normal de los residuos y la gráfica de residuos frente a valores predichos.

La gráfica de la distribución normal de los residuos se muestra a continuación:

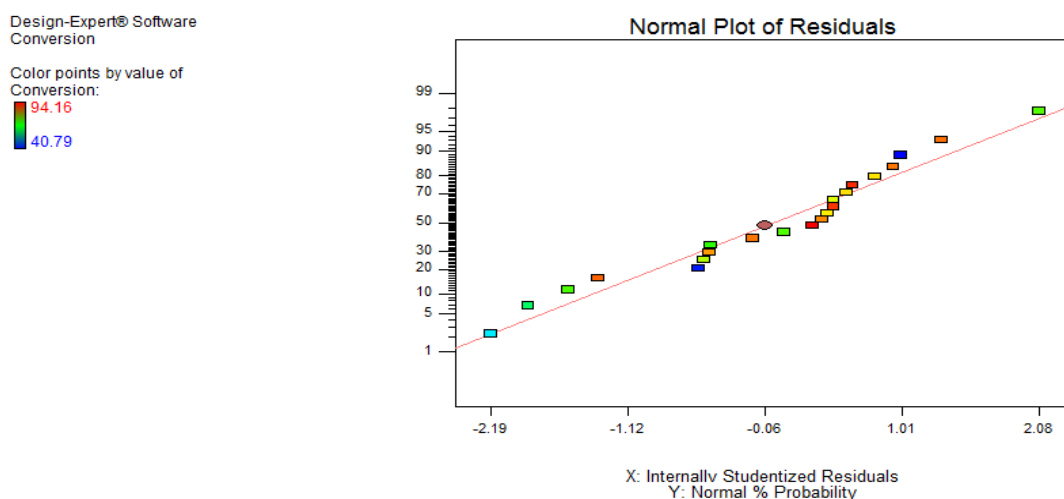


Figura 4.9 - Gráfica de la normal para los residuos

Para confirmar la hipótesis de normalidad los residuos deben caer sobre una misma línea, observando la gráfica se puede comprobar que los residuos apenas se desvían de la linealidad confirmando la mencionada hipótesis.

A continuación se representa la gráfica de los residuos frente a las respuestas predichas:

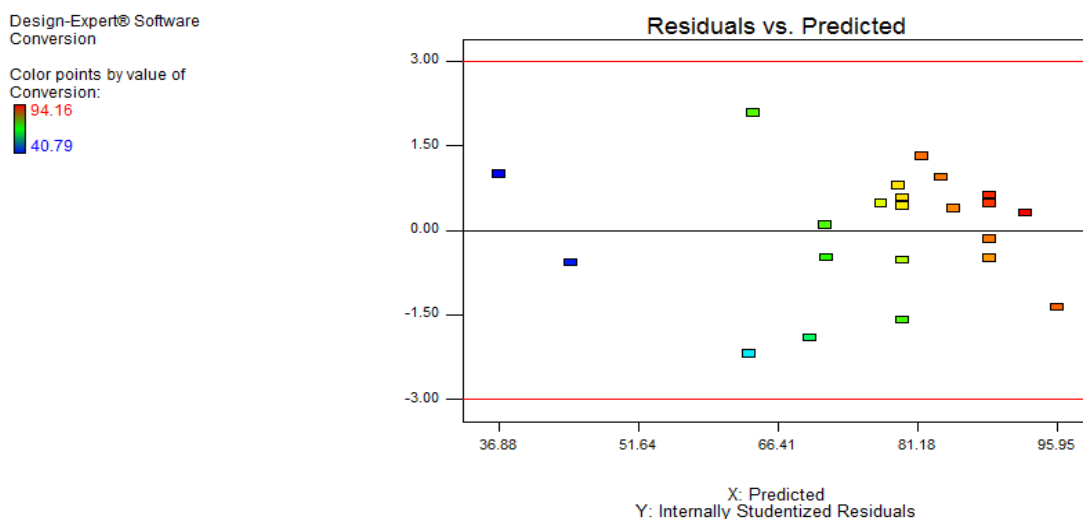


Figura 4.10 – Residuos frente a valores predichos

La distribución de datos ideal para esta gráfica es la de una distribución homogénea en la que no se encuentran patrones de tendencias. En la gráfica se observa que no existe un incremento en el valor de los residuos conforme a los valores predichos. El hecho de que no exista evidencia de un patrón de tendencia confirma la hipótesis estadística fundamental de trabajo de varianza constante.

A continuación se representa la gráfica de los residuos frente al número de experimento:

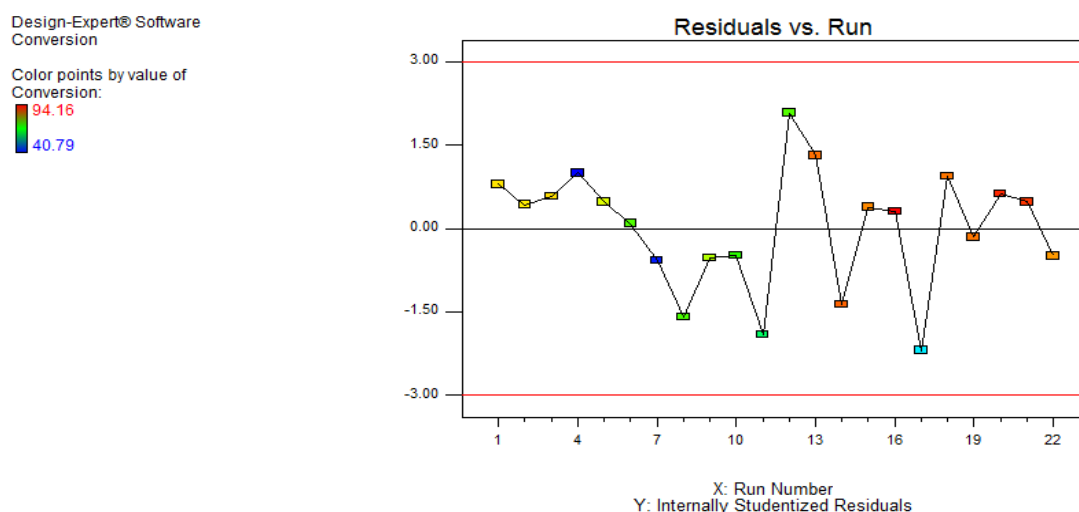


Figura 4.11 – Residuos frente a número de experimento

En la grafica 4.11 se representa el valor de residuo obtenido por orden de experimento realizado. La situación ideal que se pretende observar en esta gráfica, se centra en no encontrar tendencias en los residuos. Se observa como el valor de los residuos ha ido aumentando y disminuyendo en cada experimento sin seguir una pauta concreta de comportamiento, este hecho confirma que no existe ninguna tendencia en el valor de los residuos.

A continuación se representa la gráfica de los valores reales frente a los predichos:

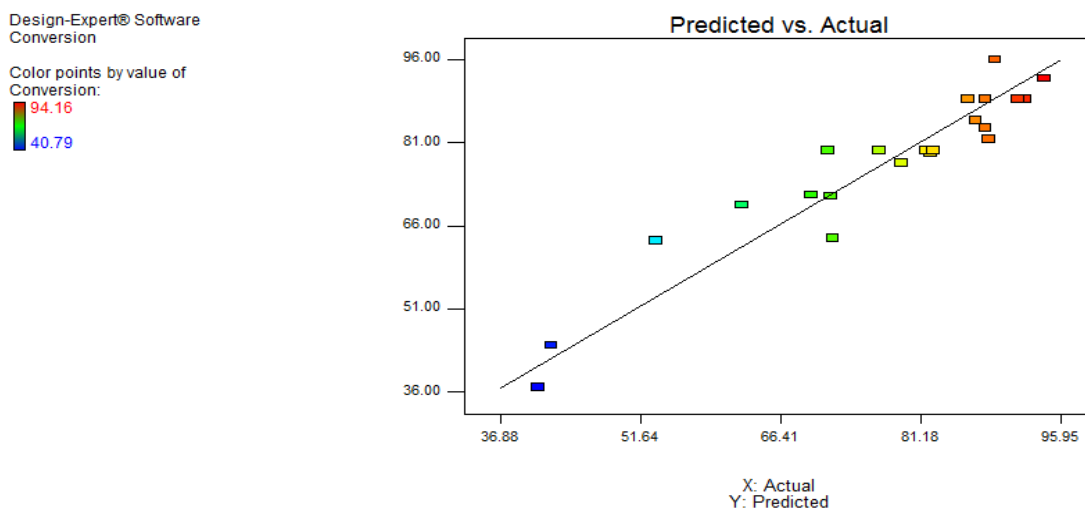


Figura 4.12 – Valores reales frente a predichos

En la gráfica 4.12 es importante que los valores de conversión obtenidos experimentalmente, representados por los puntos de colores, se desvíen mínimamente de la linealidad. Observando la gráfica, se confirma como el modelo ajusta de manera satisfactoria a los datos ya que, los puntos apenas se alejan de la línea que se muestra en la gráfica. Esta representación no es más que una confirmación gráfica del valor de R^2 obtenido: 0,8969.

■ Gráfico de perturbación

Este gráfico muestra el efecto de cambiar un factor manteniendo los demás factores constantes, a continuación se muestra el gráfico de perturbación:

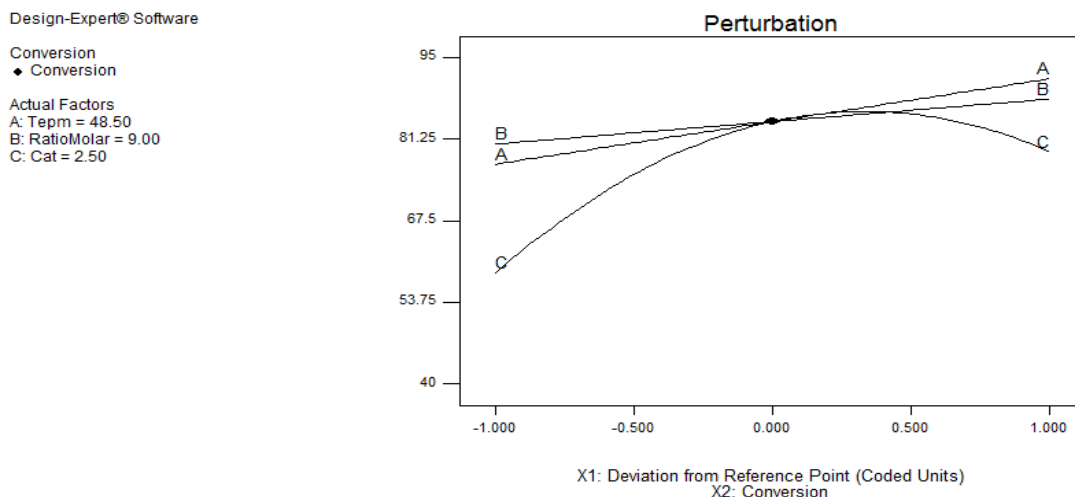
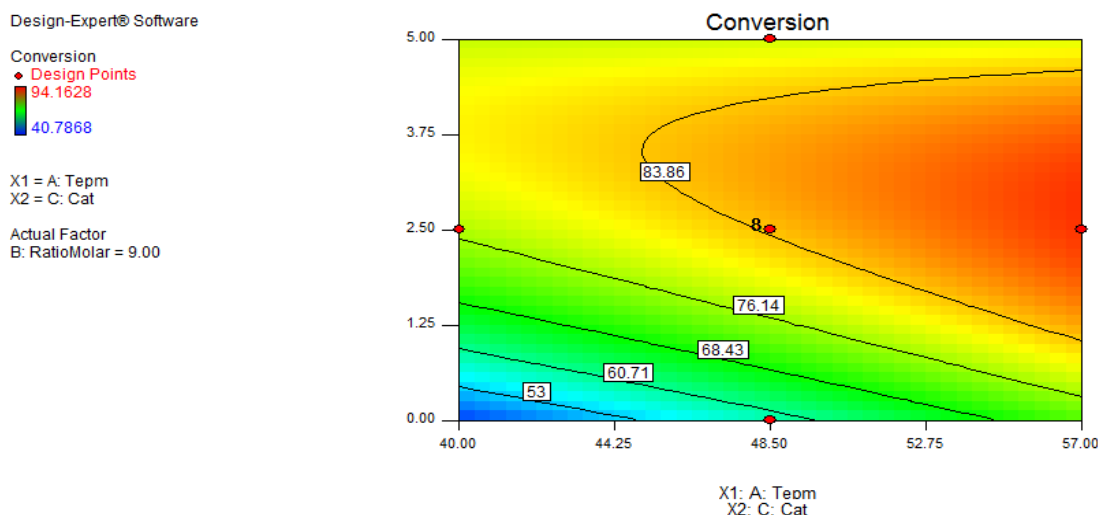


Figura 4.13 - Gráfica de perturbación

Si las líneas de cada factor que aparecen en la gráfica, presentan una fuerte pendiente o curvatura indican sensibilidad de la respuesta frente a ese factor. En el caso que se está analizando, el valor de conversión cambia de manera más notable con el factor C que con los factores A y B. Siendo éste último factor B, el que afecta de manera menos importante a la respuesta por la apariencia plana de la línea que lo representa. Este hecho confirma los resultados del análisis ANOVA, en el que se concluía que los factores A, C, AC y C^2 eran términos significativos del modelo mientras que B no ejercía una influencia significativa en la respuesta.

■ Gráfico de contornos

En la gráfica 4.14 se muestra el gráfico de contornos:



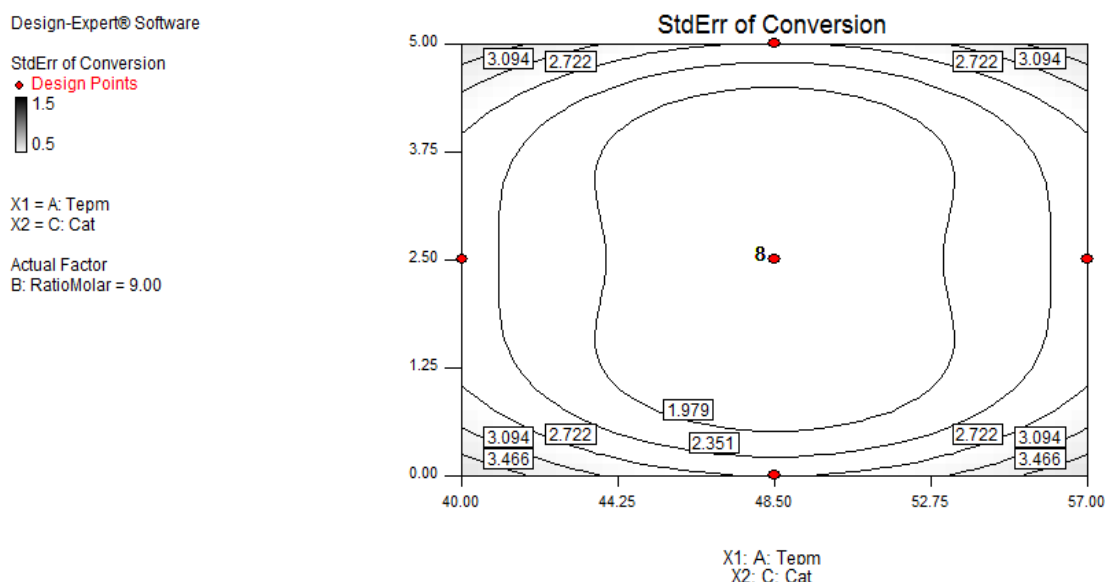
Grafica 4.14 – Gráfica de contornos para una relación molar de 9:1

Cada contorno representa una combinación de factores que dan como resultado un mismo valor constante para la respuesta de conversión, tal y como muestra cada una de las etiquetas en la gráfica.

Los puntos rojos de la gráfica 4.14 representan las condiciones de los experimentos que se han llevado a cabo. El número ocho que aparece en el centro de la gráfica, indica el número

de replicas que se han llevado a cabo en esas condiciones concretas relación molar 9:1, temperatura 48,50 °C y catalizador añadido 5%.

Resulta tentador el hecho de intentar predecir los valores de la conversión fuera del rango representado, pero el valor de la precisión de la predicción disminuye de manera importante más allá del rango codificado como +1 y -1. Este hecho se explica mediante la representación de la gráfica 4.15:



Gráfica 4.15 - Gráfica de contornos para el error estándar

Los patrones circulares que muestra el error estándar no aparecen por casualidad, son producto del diseño CCD. Estos diseños rotativos permiten girar en círculos alrededor de su punto central sin cambiar la varianza de predicción en cualquier distancia dada en el espacio.

El contorno circular del error presenta un gran espacio abierto alrededor del punto central. Más allá de este espacio central, el error aumenta abruptamente por lo que las predicciones fuera del espacio factorial estudiado serán más pobres en precisión, pero igualmente pueden servir a modo de aproximaciones.

■ Mapa de superficie de respuesta

En este apartado se generan los mapas de respuesta en 3-D. Los dos gráficos 4.16 y 4.17 mostrados a continuación muestran A frente a C para una valor de B de 6:1 y de 12:1 respectivamente.

Design-Expert® Software

Conversion

94.1628

40.7868

X1 = A: Tepm

X2 = C: Cat

Actual Factor

B: RatioMolar = 6.00

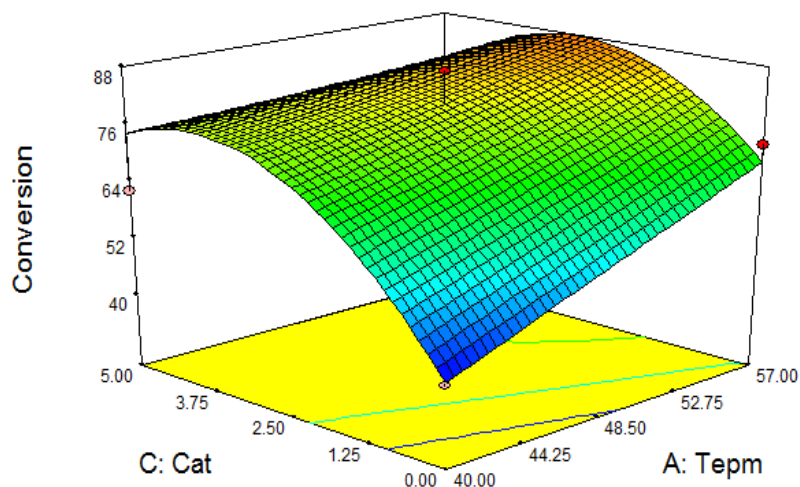


Figura 4.16 - mapa de respuesta para un valor de B igual a 6:1

Design-Expert® Software

Conversion

94.1628

40.7868

X1 = A: Tepm

X2 = C: Cat

Actual Factor

B: RatioMolar = 12.00

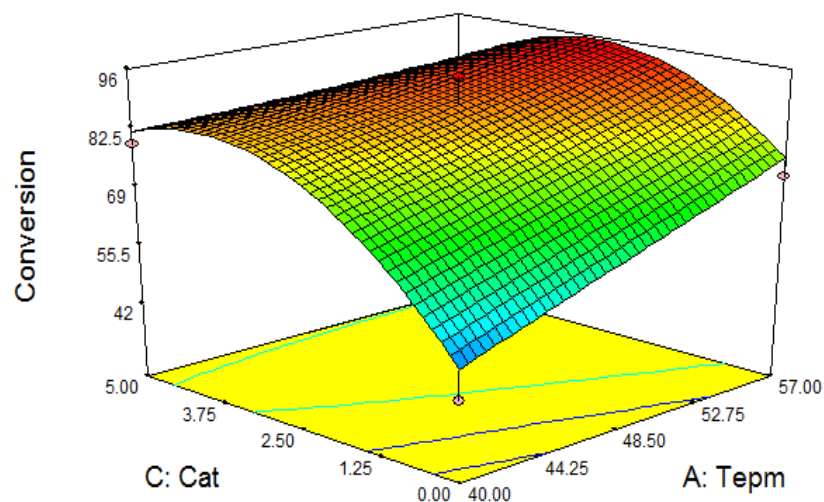


Figura 4.17- mapa de respuesta para un valor de B igual a 12:1

No se ha representado el mapa de respuesta de A frente a C para un valor de B correspondiente a su valor central 9:1 ya que tal y como se ha visto en el análisis precedente este factor es el de menor impacto en el valor de la respuesta, es decir, el aspecto de esta gráfica sería bastante similar a las anteriores.

Observando ambos mapas de respuesta y haciendo uso de las herramientas de optimización que proporciona el software Design Expert®, el máximo valor para la variable de respuesta conversión se da en:

Tabla 4.11 – Valores óptimos

	Temperatura, °C	Relación molar AcMe:glicerina	Catalizador KOH añadido, % peso
Condiciones óptimas	56,86	11,92 : 1	3,09%

Las condiciones experimentales mostradas en la tabla 4.11 permiten obtener un **94,99%** para la variable respuesta, conversión de glicerina.

Para concluir este capítulo se muestra una comparativa de la superficie de respuesta en 3-D para el modelo inicial factorial 2^3 y para el modelo FCD que modela la curvatura. En ambos gráficos se representan los puntos centrales.

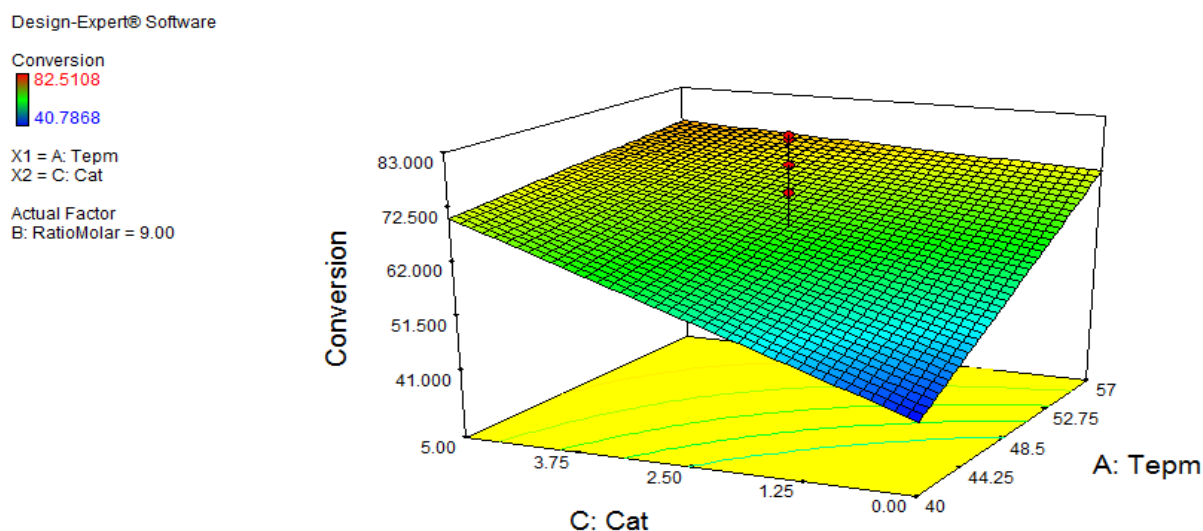


Figura 4.18 - mapa de respuesta del modelo 2^3 para un valor de B igual a 9:1

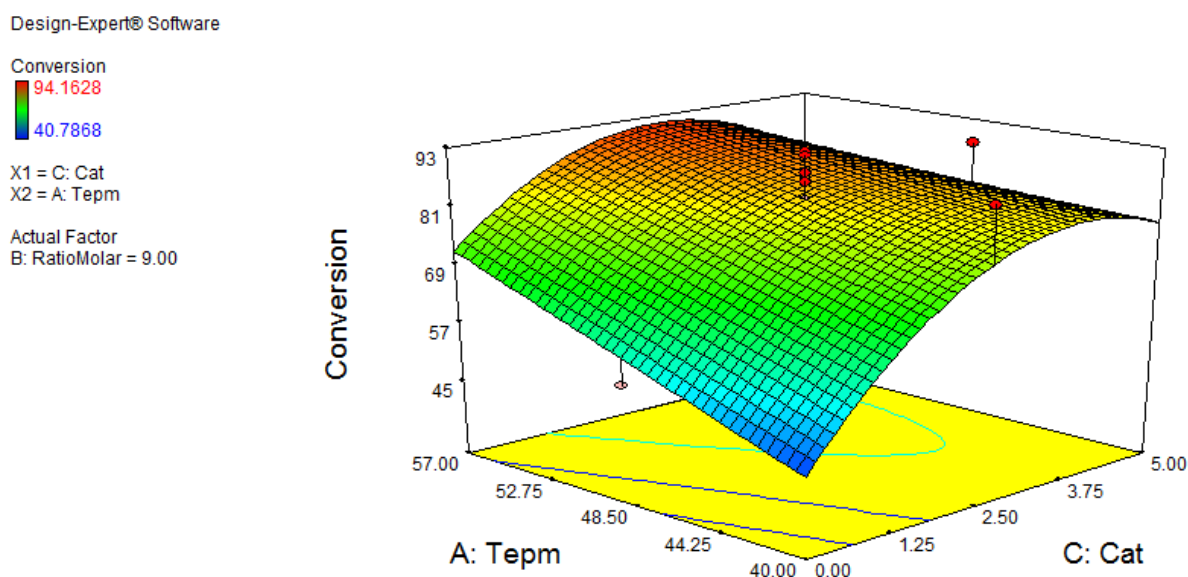


Figura 4.19 - mapa de respuesta del FCD para un valor de B igual a 9:1

Es obvio que el aumento del diseño factorial 2^3 , hasta un modelo FCD ha permitido ajustar los datos experimentales a un modelo cuadrático ya que en el modelo factorial 2^3 , los resultados experimentales correspondientes al punto central se encuentran por encima del mapa de respuesta.

■ Conclusiones

En este Anexo se ha analizado como afectan factores clave de la reacción de transesterificación de glicerina sobre la variable respuesta, conversión de glicerina. El proceso

de optimización se ha llevado a cabo mediante la aplicación de diseños factoriales y de los métodos de superficie de respuesta, RSM.

A continuación se muestra un resumen de los datos más relevantes obtenidos mediante el análisis ANOVA. Los datos que se muestran en la tabla 4.12 pertenecen al análisis ANOVA del diseño que modela la curvatura, es decir, del Diseño Compuesto Central, CCD.

Tabla 4.12 – Resumen de resultados para CCD

Parámetro	P-value	
Modelo	0,0003	significativo
Factores del modelo		
A - temperatura	0,0022	significativo
B - ratio molar	0,0605	no significativo
C - catalizador	0,0002	significativo
AC	0,0102	significativo
C²	0,0004	significativo
Falta de ajuste	0,1122	no significativo
R²	0,8969	

Junto con resultados numéricos, las superficies de respuesta que se han obtenido han sido muy útiles para la localización del punto óptimo de operación, es decir, para localizar en qué condiciones se obtiene el máximo valor de conversión. Los valores se muestran en la tabla 4.11.

Además, otro de los objetivos fundamentales de la aplicación del Diseño de Experimentos es el de obtener una ecuación matemática que sea capaz de predecir de manera cuantitativa el valor de la conversión de glicerina. Para el caso que nos ocupa, la ecuación del modelo es la siguiente:

$$\begin{aligned} \text{conversión glicerina} = & -29,30 + 1,58 * \text{temperatura} + 1,26 * \\ & \text{relación molar} - 30,60 * \text{catalizador} - (0,29 * \text{temperatura} * \\ & \text{catalizador}) - 2,45 * [\text{catalizador}]^2 \end{aligned}$$

Ecuación 4.6 – Ecuación del modelo

La ecuación se suele expresar de manera codificada para eliminar problemas con las unidades de medida, pero para la mejor comprensión del lector la ecuación 4.6 está expresada en términos reales. La temperatura se ha de expresar en grados, la relación molar corresponde a la de acetato de metilo respecto a la glicerina y el catalizador está expresado en tanto por ciento en peso respecto a la masa de la glicerina.

Para concluir y tras la elaboración del estudio llevado a cabo en el presente Anexo, se puede afirmar que los métodos RSM resultan ser métodos adecuados para optimizar las condiciones de operación de la reacción de transesterificación de glicerina, con el objetivo final de aumentar la conversión de glicerina.

ANEXO 5:

EVALUACIÓN ECONÓMICA

Anexo 5: Evaluación Económica

Una vez analizada y comprobada la viabilidad técnica del proyecto, resulta interesante estudiar la posible rentabilidad del mismo. En este Anexo se plantea una evaluación económica sobre la integración, en una planta productora de biodiesel de capacidad media (100,000 toneladas/año), de una línea de revalorización de glicerina obtenida como subproducto de la producción de biodiesel.

Para la determinación del comportamiento financiero del proyecto, se mostrarán los diferentes componentes involucrados en la inversión inicial, se mostrarán los ingresos que se generan y se resumirán los costes de operación para finalmente evaluar la inversión mediante indicadores financieros. También se lleva a cabo un análisis de sensibilidad para comprobar la influencia del precio de venta de la mezcla de monoacetilglicerol + diacetilglicerol y del precio del reactivo Acetato de Metilo.

5.1 Hipótesis de cálculo

Para realizar los cálculos llevados a cabo en el presente Anexo se han adoptado las siguientes hipótesis:

- 11.000 toneladas/año de glicerina procedente de una planta de capacidad media de 100.000 toneladas/año.
- Esta glicerina tiene un coste cero ya que la línea de valorización se integra dentro de la misma planta de producción de biodiesel.
- Precios constantes durante el periodo considerado, 10 años
- Se considera que no hay inflación
- Impuestos: 35%
- Tasa de actualización: 10%
- Producción constante

5.2 Inversión Inicial

En este apartado se determina el coste de la inversión inicial asociada a los equipos de proceso e instalaciones de servicios industriales. También se considera un capital circulante por valor de 60.000 €.

Los equipos necesarios para la construcción de la línea de revalorización de glicerina están basados en el diagrama de flujo realizado con el software Aspen Hysys® que se muestra en la figura 5.1. La simulación que se muestra en esta figura ha sido llevada a cabo dentro de la misma línea de investigación en la que se enmarca este proyecto.

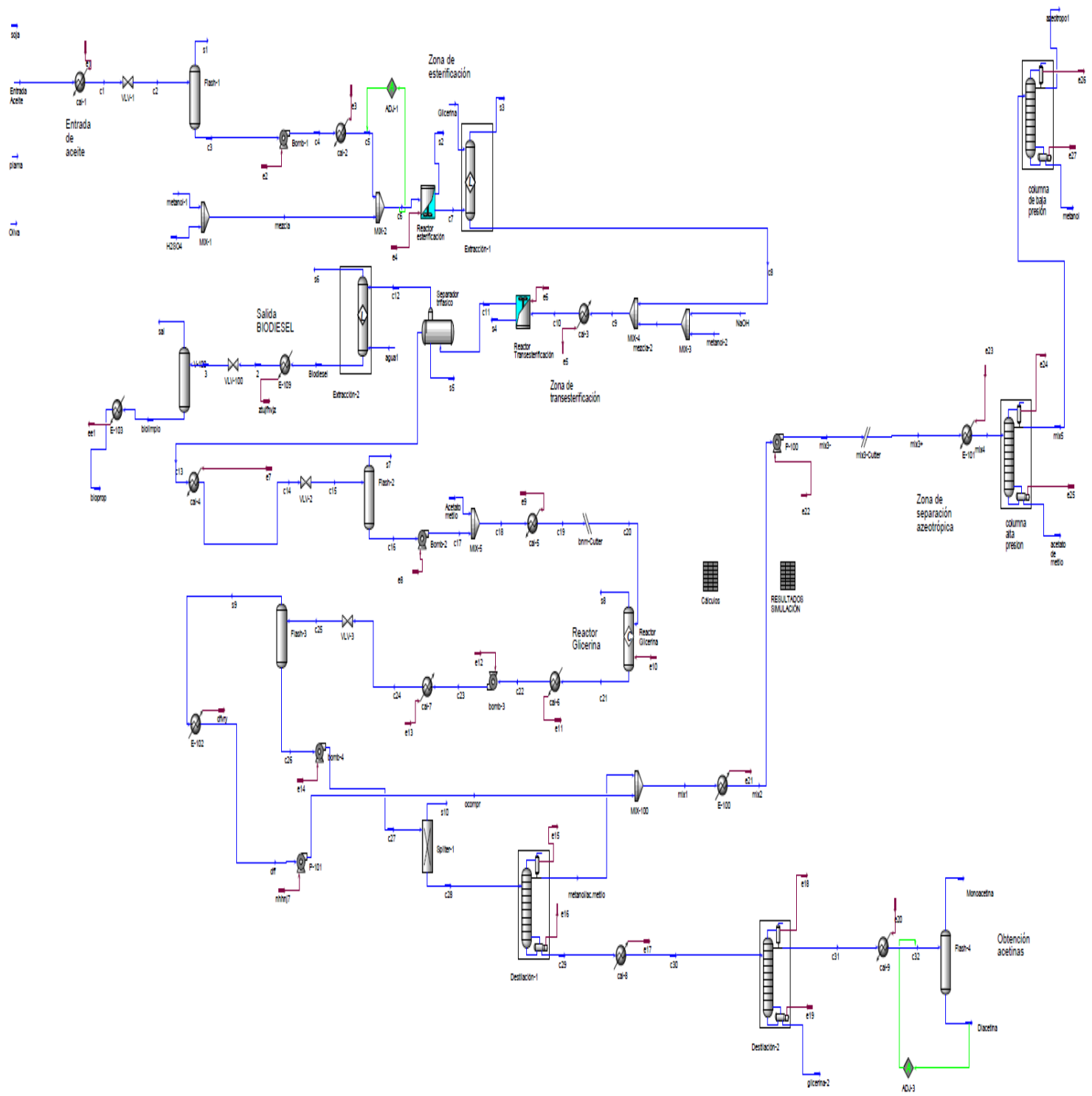


Figura 5.1 – Diagrama de fluxo

Tras una revisión bibliográfica en busca de los costes de los equipos de proceso necesarios, se han tomado como referencia las estimaciones realizadas por J.M Marchetti y por Shie [113], [114], [115]. A continuación se detallan en forma de tabla los costes totales de la inversión inicial.

Tabla 5.1 – Inversión inicial

Equipo	Especificación	Unidades	Coste unitario, €	Coste total, €
Reactor	Transesterificación	1	166257,63	166257,63
Columna	Purificación mezcla acetatos	2	152163,24	304326,48
Columna	Separación MeOH y AcMe	2	152163,24	304326,48
Intercambiador de calor		6	1612,79	9676,74
Bomba		1	18652,27	18652,27
Mezclador		1	32106,83	32106,83
Equipo flash		1	32728,31	32728,31
Instalaciones auxiliares				334387,17
Tuberías				112823,39
Aislamiento de equipos				9670,58
Instalaciones eléctricas				32235,25
Instrumentación equipos				334387,17
Acondicionamiento del espacio				130211,21
Capital circulante				60000,00
TOTAL INVERSION INICIAL				1.881.789,51€

El presupuesto de la inversión inicial es de 1.881.789,51€, de los cuales la sociedad aportara la mitad de la cuantía total y el montante restante se solicita a una entidad bancaria. Este préstamo tiene una duración de 10 años y una tasa de interés del 8%.

5.3 Ingresos

Para determinar los ingresos totales se han de fijar los precios de venta del producto. Tal y como se ha detallado en el Anexo 1 Antecedentes, el producto que se obtiene de manera mayoritaria es una mezcla de monoacetilglicerol y diacetilglicerol, mag+dag pero además también se obtiene metanol. La obtención de este último producto se considera como un ingreso ya que puede volver a utilizarse en las plantas de biodiesel como materia prima en la reacción de transesterificación de los triglicéridos.

Tabla 5.2 – Precio de venta de los productos de reacción

Reactivo	Especificación	Precio por tonelada, euros
Monoacetilglicerol + diacetilglicerol	45 - 55 % monoacetilglicerol 20 - 30 % diacetilglicerol	128524,0464
Metanol	99,80%	6075,95

Una planta de producción de biodiesel de tamaño medio (100.000 toneladas biodiesel/año) genera como subproducto 11.000 toneladas/año de glicerina. Las condiciones de operación seleccionadas para la planta son las que determinan como óptimas en el Anexo 4 Resultados, éstas se muestran en la tabla 5.3.

Tabla 5.3 – Condiciones óptimas de operación

	Temperatura, °C	Relación molar AcMe:glicerina	Catalizador, %	Conversión de glicerina
Condiciones óptimas	56,86	11,92 : 1	3,09%	94,99%

Según estos datos la cantidad de producto que se obtiene en la planta es de 10.448,90 toneladas al año de la mezcla de mag+dag y 10.916,83 toneladas al año de metanol. Por tanto, los ingresos de la planta de valorización son los que se muestran en la tabla 5.4.

Tabla 5.4 – Ingresos totales

Reactivo	Producción, ton/año	Precio por tonelada, euros	Ingresos, euros/año
Monoacetilglicerol + diacetilglicerol	10448,90	128524,05	1342934908,79
Metanol	10916,83	6075,95	66330106,33
INGRESOS TOTALES			1.409.265.015,12 €

5.4 Costes

A continuación se detallan en forma de tabla los costes totales de producción. Al igual que para los costes de los equipos de proceso, se han tomado como referencia las estimaciones realizadas por J.M Marchetti y por Shie [113], [114], [115].

Tabla 5.5 – Costes totales

	Euros
1. Costes operacionales directos	
1.1 Acetato metilo	1403421010,75
1.2 Catalizador KOH	2999117,65
1.3 Personal	186610,46
1.4 Trabajo supervisión y oficina	10027,35
1.5 Útiles	
vapor de baja presión	26295,49
vapor de alta presión	52590,98
electricidad	17530,33
agua refrigeración	4417,64
1.6 Gestión de residuos	
Líquidos	7923,71
Sólidos	3506,07
1.7 Mantenimiento y reparaciones	42703,88
1.8 Repuestos	6381,04
1.9 Gastos de laboratorio	10027,35
2. Costes operacionales indirectos	
2.1 Empaquetado, almacenamiento	71734,10
2.2 Seguros	3576,19
3. Gastos generales	
3.1 Costes administrativos	17951,06
3.2 Costes distribución y venta	453544,63
COSTES TOTALES	1.407.334.948,66 €

5.5 Estimación de los flujos de caja

A partir de los datos anteriores, se calculan los flujos de caja para los próximos 10 años. Es decir, se determinan las entradas y salidas de dinero generadas. El resultado se muestra en la tabla 5.6.

Tabla 5.6 – Flujos de caja

PERIODO	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
Ingresos		1409265015,12	1409265015,12	1409265015,12	1409265015,12	1409265015,12
Gastos		1407334948,66	1407334948,66	1407334948,66	1407334948,66	1407334948,66
Amortización		182178,95	182178,95	182178,95	182178,95	182178,95
BAIT		1747887,51	1747887,51	1747887,51	1747887,51	1747887,51
Gastos Financieros		75271,58	70075,62	64463,99	58403,42	51858,01
BAT		1672615,93	1677811,88	1683423,52	1689484,09	1696029,50
Impuestos 35%		585415,57	587234,16	589198,23	591319,43	593610,32
Flujo caja	-1881789,51	1269379,30	1272756,68	1276404,24	1280343,61	1284598,12

PERIODO	6	7	8	9	10
Ingresos	1409265015,12	1409265015,12	1409265015,12	1409265015,12	1409265015,12
Gastos	1407334948,66	1407334948,66	1407334948,66	1407334948,66	1407334948,66
Amortización	182178,95	182178,95	182178,95	182178,95	182178,95
BAIT	1747887,51	1747887,51	1747887,51	1747887,51	1747887,51
Gastos Financieros	44788,96	37154,40	28909,06	20004,10	10386,75
BAT	1703098,54	1710733,11	1718978,44	1727883,40	1737500,76
Impuestos 35%	596084,49	598756,59	601642,46	604759,19	608125,27
Flujo caja	1289193,00	1294155,47	1299514,94	1305303,16	1311554,45

5.6 Indicadores financieros

Estimar la rentabilidad de una inversión supone conocer si ganaremos dinero en ella, es decir si el flujo de caja obtenido compensa todos los egresos hechos sea por inversión o costos; si esto se da, podemos decir que una inversión es rentable.

Hay diversos criterios para medir la rentabilidad de una inversión, los indicadores más conocidos son el valor actual neto VAN, la tasa interna de retorno TIR o el ratio beneficio costo BC.

5.6.1 Cálculo del VAN

Por Valor Actual Neto de una inversión se entiende la suma de los valores actualizados de todos los flujos netos de caja esperados del proyecto, deducido el valor de la inversión inicial. Si un proyecto de inversión tiene un VAN positivo el proyecto es rentable

En este caso, el VAN tiene un valor de 5.465.869,90 €, es decir, que el proyecto es rentable.

5.6.2 Cálculo del TIR

Se denomina Tasa Interna de Rentabilidad TIR, a la tasa de descuento que hace que el Valor Actual Neto VAN de una inversión sea igual a cero. Se considera que una inversión es aconsejable si el TIR resultante es igual o superior a la tasa exigida por el inversor.

En este caso, el TIR tiene un valor de 67,35%.

5.6.3 Cálculo del BC

El ratio beneficio costo es un índice que señala si los flujos de caja cubren o no la inversión, en términos financieros. Si este índice es mayor que 1 se acepta el proyecto; si es inferior que 1 no se acepta, ya que significa que la rentabilidad del proyecto es inferior al Costo del Capital.

En este caso, el BC tiene un valor de 2,90 por lo que los ingresos son mayores que los egresos y el proyecto resulta aconsejable.

5.7 Análisis de sensibilidad

Los criterios de evaluación mencionados hasta ahora para calcular la rentabilidad del proyecto no son exactos ya que solamente están indicando uno de los posibles escenarios del proyecto.

Hay que tener en cuenta que los cambios del entorno y de las variables estimadas son imposibles de predecir con exactitud. Por ejemplo, puede ocurrir que los precios de venta del producto sean menores que los estimados, o que los precios de los reactivos necesarios aumenten sus precios.

Por lo tanto, la decisión de invertir o no en este proyecto no debería basarse solamente en el cálculo de los índices financieros determinados en el apartado 5.6, sino en la comprensión del origen de la rentabilidad del proyecto y del posible cambio en las variables estimadas.

La finalidad del análisis de sensibilidad consiste en mejorar la calidad de la información para que el inversor tenga una herramienta adicional para decidir si invierte o no en el proyecto.

El cálculo del análisis de sensibilidad consiste en calcular los nuevos flujos de caja y el VAN, al cambiar una variable (el precio de venta del producto o los costes de los reactivos). De este modo, teniendo los nuevos flujos de caja y el nuevo VAN se podrá calcular o mejorar las estimaciones sobre el proyecto, en el caso de que esas variables cambiasen o existiesen errores iniciales de apreciación por nuestra parte en los datos obtenidos inicialmente.

5.7.1 Análisis de sensibilidad para el precio de venta de la mezcla mag+dag

En este apartado se evalúa la influencia de la variable precio de venta de la mezcla mag+dag. Se trata de un análisis unidimensional, ya que se estudia el efecto de una variable manteniendo las demás constantes. En la tabla 5.7 se muestran los datos que se representan en la figura 5.2

Tabla 5.7 – Análisis de sensibilidad precio de venta mag + dag

Precio dag+mag	Precio dag+mag	VAN
€/ litro	€/ tonelada	€
155,5	128938,64	21195019,11
155	128524,04	5465869,89
154,5	128109,45	-10263279,32
154	127694,85	-25992428,53

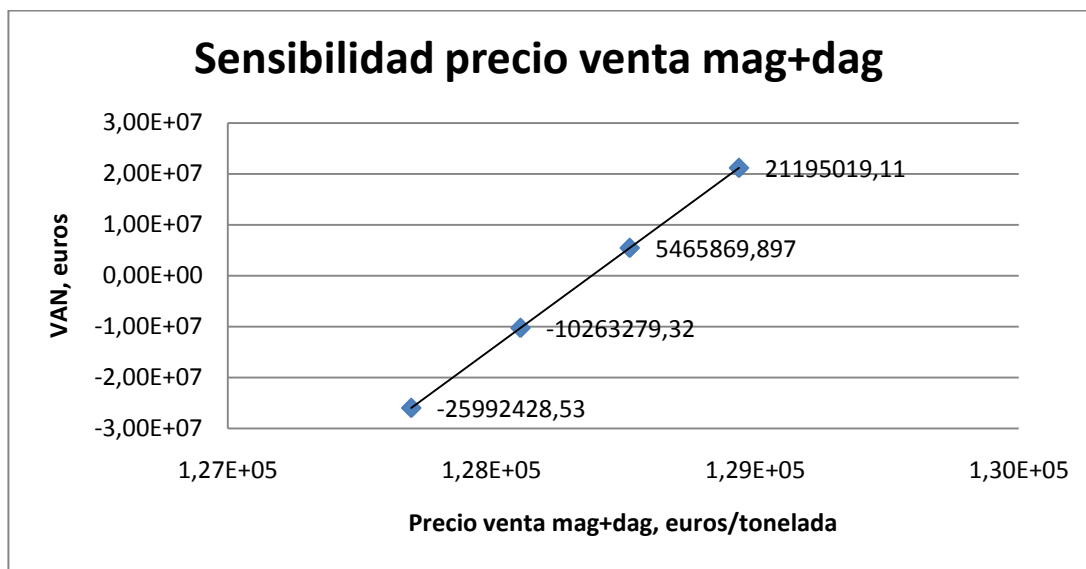


Figura 5.2 - Análisis de sensibilidad precio de venta mag + dag

El VAN del proyecto se hace cero cuando: el precio de la mezcla mag+dag es de 128.383,08 €/tonelada. En la gráfica se observa que el proyecto no es rentable si el precio de venta de la mezcla mag+dag es menor que 128.383,08 €/tonelada.

Se comprueba que el proyecto es bastante sensible al precio de venta de mag+dag, una bajada en el precio por tonelada de 140,96 €, hace que el proyecto deje de ser rentable. Por tanto, se puede considerar a esta variable como una variable crítica del proyecto.

5.7.2 Análisis de sensibilidad para el precio del reactivo Acetato de Metilo

En este apartado se evalúa la influencia de la variable precio del reactivo Acetato de Metilo, AcMe. Como en caso anterior 5.7.1, se trata de un análisis unidimensional, ya que se estudia el efecto de una variable manteniendo las demás constantes. En la tabla 5.8 se muestran los datos que se representan en la figura 5.3.

Tabla 5.8 – Análisis de sensibilidad precio de compra de AcMe

Precio AcMe	Precio AcMe	VAN
€/ litro	€/ tonelada	€
12,5	13440,86	201452564,9
13	13978,49	5465869,89
13,5	14516,12	-190520825,06
14	15053,76	-386507520,02

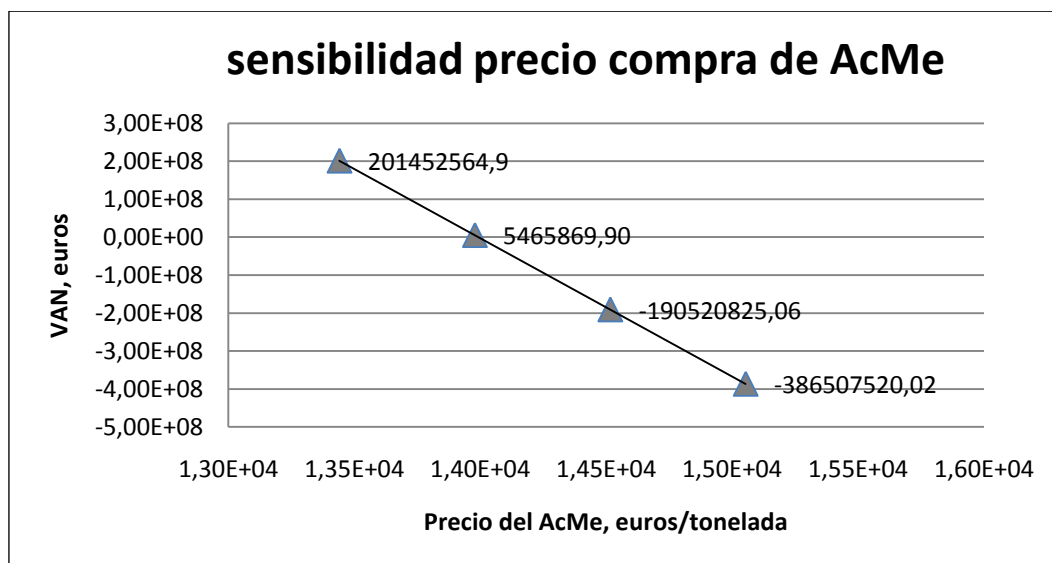


Figura 5.3 - Análisis de sensibilidad precio de compra de AcMe

El VAN del proyecto se hace cero cuando: el precio del reactivo AcMe es de 13.989,24 €/tonelada. En la gráfica se observa que el proyecto no es rentable si el precio del reactivo AcMe es mayor que 13.989,24 €/tonelada.

Se comprueba que el proyecto es bastante sensible al precio del AcMe, ya que con un aumento de 10,75 € por tonelada en el precio de este compuesto, el proyecto deja de ser rentable. Por tanto, al igual que el precio de venta de la mezcla mag+dag se puede considerar también a esta variable como una variable crítica del proyecto.

5.8 Síntesis de resultados

A partir de la evaluación económica llevada a cabo en el presente Anexo se pueden destacar los siguientes aspectos:

- La inversión inicial se ha estimado en 1.881.789 €
- El VAN tiene un valor de 5.465.869,90 €, el proyecto es rentable.
- El TIR tiene un valor de 67,35 %, la inversión es aconsejable ya que el TIR resultante es superior a la tasa exigida por el inversor, la cual se ha considerado como un 10%.
- El BC tiene un valor de 2,90 por lo que los ingresos son mayores que los egresos y el proyecto resulta aconsejable.
- La variable crítica del proyecto es el precio del reactivo AcMe. Si el precio de compra por tonelada de este reactivo aumenta más de 10,75 € sobre el precio estimado, el proyecto deja de ser rentable.
- Por otro lado, el precio de venta de la mezcla mag+dag también resulta ser otra variable crítica del proyecto. Si el precio de venta por tonelada de esta mezcla baja más de 140,96 € sobre el precio estimado, el proyecto deja de ser rentable.

ANEXO 6:

BIBLIOGRAFÍA

Anexo 6: Bibliografía

- [1] Singh, S.P. and D. Singh, *Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. 14(1): p. 200-216.
- [2] Zhang, B., et al., *Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. 32(13): p. 2367-2373.
- [3] Valliyappan, T., N.N. Bakhshi, and A.K. Dalai, *Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas*. Bioresource Technology, 2008. 99(10): p. 4476-4483.
- [4] Garcia, E., et al., *New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component*. Energy & Fuels, 2008. 22(6): p. 4274-4280.
- [5] J. Delgado Puche, *Procedure to obtain biodiesel fuel with improved properties at low temperature* US Patent 07637969.
- [6] Nitske, W. Robert. & Wilson, Charles Morrow, 1965 *Rudolf Diesel, pioneer of the age of power, by W. Robert Nitske and Charles Morrow Wilson* University of Oklahoma Press Norman.
- [7] Infinita Renovables, *Biodiesel, impacto socioeconómico y medioambiental*, 2009.
- [8] IDAE, *Biocarburantes en el transporte*, 2008.
- [9] Partners, B.-F.F., *International Bio-Biesel products conform to European Bio-Diesel Standard DIN EN 14214*.
- [10] Shahid, E.M. and Y. Jamal, *A review of biodiesel as vehicular fuel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. 12(9): p. 2484-2494.
- [11] Lapuerta, M., J. Rodríguez-Fernández, and O. Armas, *Correlation for the estimation of the density of fatty acid esters fuels and its implications. A proposed Biodiesel Cetane Index*. Chemistry and Physics of Lipids, 2010. 163(7): p. 720-727.
- [12] Zhang, *Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels*. Fuel, 2009.
- [13] Prugh, R.W., *Estimation of flash point temperature*. Journal of Chemical Education, 1973.
- [14] Lapuerta, M., J. Rodríguez-Fernández, and E.F. de Mora, *Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number*. Energy Policy, 2009.
- [15] J. Manuel, J.G., *Biocarburantes Líquidos; Biodiesel y Bioetanol*. Universidad Rey Juan Carlos, 2006.
- [16] Directiva 2009/28/CE del parlamento europeo y del consejo de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE.

- [17] Comisión Europea, *Analysis of options to move beyond 20% greenhouse gas emission reductions and assessing the risk of carbon leakage*, 2010.
- [18] APPA, *El Eurobarómetro pone de manifiesto el fuerte apoyo de los ciudadanos a los biocarburantes*, 2010.
- [19] Biodieselspain, *EEUU prorroga por un año el crédito fiscal de 1 dólar/3,8 litros al biodiesel*, 2011.
- [20] Global Data, *Global Biodiesel Market Analysis and Forecasts to 2020*, 2010.
- [21] APPA, *Capacidad, producción y consumo de biocarburantes en España*, noviembre 2008.
- [22] OPEC, Organization of the Petroleum Exporting Countries, OPEC basket price 2010.
- [23] IEA International Energy Agency, *Total primary energy supply*, 2010.
- [24] Libro Verde de la Comisión, *Hacia una estrategia europea de seguridad del abastecimiento energético*, 2000.
- [25] IEA International Energy Agency, *World Energy Outlook*, 2010.
- [26] Larosa, R.J., *Proceso para la producción de Biodiesel; Refinación de la glicerina*, 2005.
- [27] Agency, U.S.E.P., *A comprehensive analisis of biodiesel impacts on exhaust emissions*, 2002.
- [28] Comisión Europea, Libro Blanco para una estrategia y un Plan de acción comunitarios, *Energía para el futuro: fuentes de energía renovables*, 1997.
- [29] Naciones Unidas, *Protocolo de Kyoto de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático*, 1998.
- [30] Ministerio de Industria y energía, *Plan de fomento de las energías renovables en España*, 1999.
- [31] IDAE, *Plan de Energías Renovables 2005-2010*, 2005.
- [32] IDAE, *Plan de Energías Renovables 2011-2020*, 2010.
- [33] Euroobserver, *Biofuels Barometre*, 2009.
- [34] EBB, *EU Member States' Biodiesel Production*, 2009.
- [35] Infinita Renovables, *Informe Sectorial 2010*, 2010.
- [36] Infinita Renovables, *Presente y futuro*, 2010.
- [37] Europa Press, *La capacidad de producción de biodiesel en España supera los 4,2 millones de toneladas*, 2010.
- [38] Vicente G., A.J., Biodiesel; *Una alternativa real al gasoleo mineral*. Ingeniería Química, 2001.

- [39] Zappi Mark, H.R., *A review of the Engineering aspects of the Biodiesel Industry*. 2003, Mississippi State University.
- [40] L.C. Meher, N.M., *Technical aspects of biodiesel production by transesterification- a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2004: p. 1-21.
- [41] V.B. Veljkovic, O.S.S., *Biodiesel production from Tobacco (Nicotiana tabacum L.) seed oil with a high content of free fatty acids*. Fuel, 2006. 85: p. 2671-2675.
- [42] Li, S.-Y., J. D. Stuart, et al. *The feasibility of converting Cannabis sativa L. oil into biodiesel*. Bioresource Technology 101(21): 8457-8460, 2010.
- [43] APPA, *El 75% de las plantas españolas de biodiesel están paradas, mientras una avalancha de importaciones argentinas inunda el mercado*, 2010.
- [44] IES Investigaciones Económicas Sectoriales, *Biocombustibles*, 2010.
- [45] Comisión Europea, *Comunicación de la Comisión al Consejo, al Parlamento Europeo y al Comité Económico y Social Europeo, de 7 de julio de 2004: «Países en desarrollo, comercio internacional y desarrollo sostenible: la función del sistema de preferencias generalizadas (SPG) de la Comunidad para el decenio 2006-2015»*, 2004.
- [46] Comisión europea, *Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE*, 2009.
- [47] CNE Comisión Nacional de Energía, *Informe 36/2010 de la CNE sobre el proyecto de Real Decreto por el que se fijan objetivos obligatorios de biocarburantes para los años 2011,2012 y 2013*, 2010.
- [48] Zhang Y., Dubé M. A., McLean D. D., Kates M. *Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis*. Bioresource Technology 2003; 90: 229-240.
- [49] Kulkarni M. G., Dalai A. K. *Waste cooking oil - An economical source for biodiesel: A review*. Industrial & Engineering Chemistry Research 2006; 45: 2901-2913.
- [50] Felizardo P., Neiva Correia M. J., Raposo I., Mendes J. F., Berkemeier R., Bordado J. M. *Production of biodiesel from waste frying oils*. Waste Management 2006; 26: 487-494.
- [51] García Camas J. M., García Laborda J. A. *Biocarburantes Líquidos: Biodiésel y Bioetanol*. Comunidad de Madrid, 2006, Informe de vigilancia tecnológica.
- [52] Zhang Y., Dubé M. A., McLean D. D., Kates M. *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*. Bioresource Technology 2003; 89: 1-16.
- [53] Díaz-Félix W., Riley M. R., Zimmit W., Kazz M. *Pretreatment of Bellow grease for efficient production of fatty acid methyl esters*. Biomass and bioenergy, 2008.

- [54] Meher L. C., Vidya Sagar D., Naik S. N. *Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2006; 10: 248-268.
- [55] Shahid E. M., Jamal Y. *A review of biodiesel as vehicular fuel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2007; 12: 2484-249.
- [56] Muniyappa P. R., Brammer S. C., Nouredдини H. *Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product*. Bioresource Technology 1996; 56: 19-24.
- [57] Tashtoush G. M., Al-Widyan M. I., Al-Jarrah M. M. *Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel*. Energy Conversion and Management 2004; 45: 2697-2711.
- [58] Ma F., Hanna M. A. *Biodiesel production: A review*. Bioresource Technology 1999; 70: 1-15.
- [59] Ma F., Clements L. D., Hanna M. A. *The effect of mixing on transesterification of beef tallow*. Bioresource Technology 1999; 69: 289-293.
- [60] Vicente G., Martínez M., Aracil J. *Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield*. Bioresource Technology 2007; 98: 1724-1733.
- [61] Canakci M. *The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks*. Bioresource Technology 2007; 98: 183-190.
- [62] Ranganathan, S. V., S. L. Narasimhan, et al. (2008). *An overview of enzymatic production of biodiesel*. Bioresource Technology 99(10): 3975-3981.
- [63] Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H., 2001. *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*. J. Biosci. Bioeng. 92 (5), 405–416.
- [64] Shimada, Y., Watanabe, Y., Sugihara, A., Tominaga, Y., 2002. *Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction oil processing*. J. Mol. Catal. B: Enzym. 17, 133–142.
- [65] Nelson, L.A., Foglia, T.A., Marmer, W.N., 1996. *Lipase-catalyzed production of biodiesel*. J. Am. Oil Chem. Soc. 73 (8), 1191–1195.
- [66] T. Pinnarat, P.E. Savage, *Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions*, Industrial and Engineering Chemistry Research 47 (2008) 6801–6808.
- [67] A. Demirbas, *Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification*, Energy Conversion and Management 50 (2009) 923–927.
- [68] D. Kusdiana, S. Saka, *Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol*, Fuel 80 (2001) 693–698.
- [69] Mata, T. M., A. A. Martins, et al. (2010). "Microalgae for biodiesel production and other applications: A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews 14(1): 217-232.
- [70] Li Y, Horsman M, Wu N, Lan CQ, Dubois-Calero N. *Biofuels from microalgae*. Biotechnology Progress 2008;24(4):815–20.

- [71] Sheehan J, Dunahay T, Benemann J, Roessler P. *A look back at the U.S. Department of Energy's aquatic species program: biodiesel from algae*. NREL/TP-580-24190, National Renewable Energy Laboratory, USA; 1998.
- [72] Ripmeester, W.E *Modeling the production of biodiesel oil from waste cooking oil*. University of Ottawa, 1998.
- [73] Mounts, T.L, Freedman B., Pryde, E.H. *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*, 1984.
- [74] Ma, F. *The tranesterification of beef tallow*. Biological Systems Engineering, University of Nebraska, 1998.
- [75] Umland J. B. y Bellama J. M., *Química general 3ªed.*, International Thomson, México, 2000.
- [76] ISO 5725-1. "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part. 1: General principles and definitions", 3.12, 1994.
- [77] Morante S., Sierra I., del Hierro I., *Desarrollo de métodos analíticos para la separación quiral y su aplicación al estudio de procesos de síntesis asimétrica*, Universidad Rey Juan Carlos, 2007.
- [78] Nakamori, I., 1952. *Fundamental studies of glycerides. IV. Monoacetin in the process of the reaction between acetic acid and glycerol*. Ind. Chem. Sect. 55, 36–38.
- [79] Galan, M.-I., J. Bonet, et al. (2009). "From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis." *Bioresource Technology* 100(15): 3775-3778.
- [80] Lu, Z., Ma, W., 1991. *Studies on esterification reactions (I). Esterification of glycerine with acetic acid using ion exchange resin and drying agent as catalysts*. Guangzhou Shiyuan Xuebao, Ziran Kexueban (2), 53–56.
- [81] Zhang, M., Yuan, X., 2001. *Synthesis of glycerol triacetate catalyzed by phosphotungstic acid*. Hecheng Huaxue 9 (5), 469–472.
- [82] Ding, B., Jin, Z., Zhang, C., Pan, G., 2003. *Synthesis of glycerin triacetate catalyzed by H3PW12O40 and purified by activated carbon*. Jingxi Shiyou Huagong 2, 47–50.
- [83] Bremus, N., Dieckelmann, G., Jeromin, L., Rupilius, W., Schuett, H., 1981. *Continuous Production of Triacetin*, DE 3004660, Patent, 34pp.
- [84] Pechenev, Y.G., Savinova, M.A., Ankudimov, V.A., Bastrakov, N.I., Fedotov, P.I., Dmitrieva, T.A., 1995. *Process for Preparing Triacetin*, RU 2047596, Patent.
- [85] Mitsuya, Y., Ogawa, Y., 1996. *Preparation of Triacetin*, JP 08027061, Patent, 3pp.
- [86] Mhaskar, S., Yeshwant, K., Sadguru, M., 2002. *Esterification Process for Obtaining Triacetin with a Low Acetic Acid Content*, IN 188658, Patent, 12pp.
- [87] Montgomery D. C. *Design and analysis of experiments*. Sixth edition. New York: Hoboken N. J., 2005. 643 p.

- [88] Miller J. N., Miller J. C., *Estadística y quimiometría para química analítica* Maté Jiménez C., Izquierdo Hornillos R. (trad.). Primera edición en español. Madrid: Prentice Hall, 2002. 278 p.
- [89] Skoog, H., Nieman, *Principios de análisis instrumental*. Quinta edición ed. 1992: Mc Graw Hill.
- [90] N. Rahmat, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review*, Renewable Sustainable Energy Review 14 (2010) 987–1000.
- [91] Saka, S., Isayama, Y. *A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate* (2009) *Fuel*, 88 (7), pp. 1307-1313.
- [92] European Commission, 2006, Communication from the Commission of the European Communities. An EU Strategy for Biofuels.
- [93] O'Driscoll, C., 2007. *Seeking a new role for glycerol*. Biofpr: Biofuels Bioproducts and Biorefining, 1(1): 7.
- [94] Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J. and Lindner, F., 2008, *Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol*. Green Chem, 10(1): 13–30.
- [95] R.L. McCormick, T.L. Alleman, M. Ratcliff, L. Moens, R. Lawrence, *Survey of the Quality and Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends in the United States in 2004*, NREL/TP-540-38836, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 2005.
- [96] Leffingwell, G. and Lesser, M.A., (1945). *Glycerin. Its industrial and commercial applications*. (Chemical Pub. Co, New York).
- [97] Pagliaro, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M. and Della Pina, C., 2007, *From glycerol to value-added products*. Angew Chem Int Ed, 46: 4434–4440.
- [98] Grant, J. (ed) 1972, *Hackh's chemical dictionary* (p. 688).
- [99] García, E., Laca, M., Pérez, E., Garrido, A. and Peinado, J., 2008, *New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component*. Energy Fuels, 22: 4274–4280.
- [100] Final Report on the Safety Assessment of Triacetin., 2003, Int J Toxicol, 22(3): 1–10.
- [101] Nakamori, I. and Glycerides, V., 1952, *Triacetin produced by the reaction between acetic acid and glycerol*. Nippon Kagaku Kaishi (1921–1947). Ind Chem Sect, 55: 225–227.
- [102] Hou, J., Zhang, Q., Shi, W. and Li, Y., 1998, *New process for synthesis of triacetin*. Henan Huagong, 15(6): 18–19.
- [103] Liu, H., Lu, Y. and Gong, S., 2007, *Study on synthesis of glycerol triacetate using p-toluenesulfonic acid supported by activated carbon as catalyst*. Hebei Gongye Keji, 24(1): 21–23.
- [104] www.supermethanol.eu, *Reforming of Crude Glycerine in Supercritical Water to Produce Methanol for Re-Use in Biodiesel Plants*, 2010.

- [105] Singhabhandhu, A. and T. Tezuka (2010). *A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock*. *Energy* 35(6): 2493-2504.
- [106] Jagadeeswaraiah, K., M. Balaraju, et al. (2010). *Selective esterification of glycerol to bioadditives over heteropoly tungstate supported on Cs-containing zirconia catalysts*. *Applied Catalysis A: General* 386(1-2): 166-170.
- [107] Reddy, P. S., P. Sudarsanam, et al. (2010). *Synthesis of bio-additives: Acetylation of glycerol over zirconia-based solid acid catalysts*. *Catalysis Communications* 11(15): 1224-1228.
- [108] Adhikari, S., S. D. Fernando, et al. (2009). *"Hydrogen production from glycerol: An update"*. *Energy Conversion and Management* 50(10): 2600-2604.
- [109] Oh, B.-R., J.-W. Seo, et al. (2011). *Efficient production of ethanol from crude glycerol by a Klebsiella pneumoniae mutant strain*. *Bioresource Technology* 102(4): 3918-3922.
- [110] Cheng, K.K., Zhang, J.A., Liu, D.H., Sun, Y., Liu, H.J., Yang, M.D., Xu, J.M., 2007. *Present state and perspective of downstream processing of biologically produced 1, 3-propanediol and 2, 3-butanediol*. *Process Biochem.* 42, 740–744.
- [111] Mark J. Anderson, Patrick J. Whitcomb, *DOE simplified: practical tools for effective experimentation, Volumen*. Productivity Press, 2000.
- [112] Mark J. Anderson, Patrick J. Whitcomb, *RSM simplified: optimizing processes using response surface methods for design of experiments*. Productivity Press, 2005.
- [113] Marchetti, J. M. and A. F. Errazu (2008). *Technoeconomic study of supercritical biodiesel production plant*. *Energy Conversion and Management* 49(8): 2160-2164.
- [114] J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu, *Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production*, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 740–748.
- [115] You, Y.-D., J.-L. Shie, et al. (2007). *Economic Cost Analysis of Biodiesel Production: Case in Soybean Oil*. *Energy & Fuels* 22(1): 182-189.